ESR- UND ENDOR-UNTERSUCHUNG NICHTPLANARER DUBLETT-SYSTEME IN LÖSUNG

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

REINHARD ANDREAS BIEHL

aus Laubach

1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546513_0001

ESR- UND ENDOR-UNTERSUCHUNG NICHTPLANARER DUBLETT-SYSTEME IN LÖSUNG

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

REINHARD ANDREAS BIEHL

aus Laubach

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Möbius

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Helfrich

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion: 12. JUNI 1974

UNIV. LEIDEN BIBL.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	3
II.	Experimenteller Teil	
1.	Apparatives	5
2.	g-Faktormessungen	6
3.	Probenherstellung	7
3.1	Anionen	7
3.2	Kationen	8
4.	ESR und ENDOR	9
4.1	Paraterphenyl	12
4.2	Paraquaterphenyl	14
4.3	9-Phenylanthracen	16
4.3.1	Anion	16
4.3.2	Kation	20
4.4	Diphenylanthracen	22
4.4.1	Anion	22
4.4.2	Kation	25
4.5	Dinaphtylanthracen	29
4.6	Rubren	32
4.6.1	Anion	33
4.6.2	Kation	36
4.6.3	NMR am Rubrenanion	37
4.7	Tetraphenylpyren	39
5.	Diskussion	41
III.	Theoretischer Teil	
1.	Die Molekülorbital-(MO)-Näherung	50
2.	HFS und g-Faktor in der MO-Näherung	57
3.	CNDO-, INDO-Verfahren	62
3.1	EXTH-Modell	65
4.	STONEsches g-Faktormodell	67
5.	Phenylhyperkonjugationsmodell	72
6.	VEXTH-Modell	74
6.1	g-Faktorberechnung im VEXTH-Modell	80
6.2	Deutung der HFS-Anomalie	87

		Seite
IV.	Zusammenfassung	94
V.	Literaturverzeichnis	95

I. Einleitung

Eine wesentliche Voraussetzung zur quantenmechanischen Beschreibung von organischen Molekülen im Rahmen von π-Elektronen-MO-(Molekülorbital)Modellen ist die Planarität des untersuchten Vielteilchen-Mehrzentrenproblems. Die π-Elektronen-Näherung besteht darin, daß bei der quantenmechanischen Behandlung eines konjugierten Moleküls lediglich die π-Elektronen explizit in Betracht gezogen werden. Die restlichen σ-Elektronen werden nur in Form eines effektiven Kernpotentials berücksichtigt, in dem sich die π-Elektronen bewegen. Die Klassifizierung nach π- und σ-Elektronen wird über das Symmetrieverhalten der Einelektronen-MO's unter Spiegelung an der Molekülebene durchgeführt.

Die ESR (Elektronenspinresonanz)-Spektroskopie an Dublettsystemen in Lösung liefert über die Bestimmung der isotropen Elektron-Proton-HFS (Hyperfeinstruktur)-Konstanten lokale Informationen über die Wellenfunktion des untersuchten Moleküls. Die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen an planaren Dublettsystemen haben die Zulässigkeit der π-Elektronen-Näherung experimentell bestätigt /1, 2/.

Moleküle aus der Klasse ϕA (Phenylsubstituierte Aromaten) erfüllen im allgemeinen die Voraussetzung der Ebenensymmetrie nicht. Systeme aus dieser Klasse sind aus mehreren in sich planaren Molekülfragmenten aufgebaut, die, entlang einer in der sie verknüpfenden Bindung liegenden Achse, gegeneinander verdreht sind. Mit Elektronenbeugungsexperimenten sind an solchen Molekülen in der Gasphase Torsionswinkel bis nahe neunzig Grad bestimmt worden /3/.

Dennoch wurde bis jetzt die Protonen-HFS in den ESR-Spektren von Systemen aus der Klasse ϕA im Rahmen reiner π-Elektronenmodelle gedeutet. Die Spektren dieser Moleküle sind jedoch oft durch die große Anzahl von zum Teil überlagerten HFS-Komponenten kompliziert und schlecht aufgelöst, so daß ihre eindeutige Analyse nicht mehr möglich ist. Der g-Faktor

als Spektrenschwerpunkt bleibt jedoch eine eindeutige Meßgröße, und bei neueren Untersuchungen an ϕA's wurde eine ausgeprägte Anomalie der g-Faktoren beobachtet /4/. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde ein Versuch zur Deutung dieser g-Faktoranomalie im Rahmen eines Phenylhyperkonjugationsmodells gemacht /5/. In diesem Modell wurden explizit auch die σ-Elektronen des Phenylsubstituenten berücksichtigt. In einer weiteren neueren Arbeit wurde über eine All-Valenz-Elektronenrechnung an einem Modellsystem aus der Klasse ϕA berichtet. Auf Grund dieser Untersuchungen kann man annehmen, daß die Anwendung von π-Elektronenmodellen auf nichtplanare Systeme nur bedingt zulässig ist.

Mit der erst seit einiger Zeit möglichen Anwendung der ENDOR-(Electron Nuclear Double Resonance)Spektroskopie auf Dublettsysteme in Lösung /6, 7/, ist es möglich geworden, auch komplizierte ESR-Spektren eindeutig zu analysieren.

Über den Aufbau eines Hochleistungs-ENDOR-Spektrometers und über den Einsatz der ENDOR-Spektroskopie in der Molekülphysik haben wir bereits in einigen Arbeiten berichtet /8-12/. Ziel dieser Arbeit war es daher zunächst, mit ENDOR die Protonen-HFS-Konstanten der paramagnetischen negativen und positiven Ionen einiger ausgesuchter Moleküle aus der Klasse ϕA zu bestimmen und ihre ESR-Spektren zu analysieren. In Verbindung mit den an diesen Systemen beobachteten anomalen g-Faktoren werden dann die Konsequenzen der Nichtplanarität bezüglich der Protonen-HFS in einem einfachen All-Valenzelektronen-Modell untersucht.

II. Experimenteller Teil

II. 1. Apparatives

Für die Aufnahme der ESR-Spektren stand ein hochauflösendes Spektrometer (AEG, 20X) mit 125 kHz Feldmodulation und eine Temperiereinrichtung (AEG, 477097651) zur Verfügung. Magnetfeldmessungen wurden mit einem Protonenresonanzfeldmesser (AEG, 477097301) durchgeführt. Die Protonen- und Mikrowellen-Frequenz wurde mit einem Zähler (HP, 5245M) und einem Transferoszillator (HP, 2590B) gemessen.

Die ENDOR-Experimente wurden an dem hier aufgebauten Spektrometer, bestehend aus einem ESR-Spektrometer (AEG 20XT) und einem im kontinuierlichen Betrieb arbeitenden 1 kW-Hochleistungs-NMR-Sender (Fa. Glonner, München), durchgeführt.* Die Endstufe des Senders arbeitet direkt auf einen Parallelkreis, dessen aus zwei Windungen bestehende Spule im H_{011} Mikrowellen-Resonator untergebracht ist. Wegen der in den Resonatorwänden in Wärme umgesetzten Sendeenergie wird dieser zur Stabilisierung seiner Eigenfrequenz mit Wasser gekühlt. Der nutzbare Frequenzbereich des Senders liegt zwischen 5 und 28 MHz. Das am Ort der Probe maximal erreichbare, NMR-Übergänge induzierende Feld beträgt 35 Gauß im rotierenden Koordinatensystem. Zur besseren Unterdrückung kohärenter Störsignale werden die ENDOR-Signale zweifach —über eine 20 kHz Frequenzmodulation des NMR-Feldes und eine 280 Hz Amplitudenmodulation des statischen B_o-Feldes— codiert. Die ENDOR-Signale haben so die Form von differenzierten Absorptionslinien, sie werden direkt über der NMR-Frequenz aufgetragen.** Der Hub der FM-Modulation wurde bei

---

* Von der Fa. Varian wird ein ENDOR-Spektrometer mit gepulstem NMR-Sender (relative Pulsbreite P=0.1-0.9) angeboten. Eine Diskussion beider Betriebsarten wurde von HYDE gegeben /13/.

** Detailinformationen, die diesen Spektrometeraufbau betreffen, können aus schon veröffentlichten Arbeiten entnommen werden /14, 8/.

allen Messungen stets so gewählt, daß auch an Stellen größerer Liniendichte in den Spektren durch die zusätzliche Modulationsverbreiterung der Linien die Auflösung der Spektren nicht beeinträchtigt wurde. Die Stabilität der gesamten Anlage ist hinreichend groß, so daß noch Filterbandbreiten von $2 \cdot 10^{-2}$ Hz im Nachweiskanal verwendet werden können.

II. 2. g-Faktormessungen

Bei der Bestimmung der g-Faktoren der untersuchten Systeme wurde eine relative Genauigkeit von $\pm\ 1 \cdot 10^{-6}$ angestrebt. Das Verfahren der Absolutmessung /15, 16/ wurde nicht angewandt, da experimentell gezeigt werden konnte, daß die dazu notwendige Bestimmung der Größe des statischen B_o-Feldes bei Protonenresonanzfeldmessern des verwendeten Typs mit systematischen, relativen Fehlern von $\pm\ 2 \cdot 10^{-5}$ behaftet ist. Diese Fehler sind auf den Oberwellengehalt der zum Nachweis der NMR-Absorption benutzten, ersten Harmonischen der Feldmodulationsfrequenz zurückzuführen. Deshalb wurden die g-Faktoren relativ gegen den g-Faktor des Anthracenanions bei 300 °K und gleicher Probengeometrie gemäß $g = C'_A \cdot \nu_M / \nu_P$ bestimmt /17/. Dabei bedeuten ν_M die Mikrowellenfrequenz und ν_P die Protonenresonanzfrequenz gemessen an einem Ort möglichst nahe der Probe. C'_A ergibt sich aus $g_A \cdot \nu_{P_A} / \nu_{M_A}$, der Wert des g-Faktors des Anthracenanions wurde als Standard zu $g_A = 2.0026930$ /18, 4/ (300 °K, Lösungsmittel: Dimethoxyäthan, Gegenion: Na^+) angenommen. C'_A wurde vor und nach jeder Messung neu bestimmt und der Mittelwert zur Berechnung des unbekannten g-Faktors benutzt. Die so erreichte Reproduzierbarkeit der gemessenen g-Faktoren ist besser als $\pm\ 1 \cdot 10^{-6}$.

II. 3. Probenherstellung

Als Probengefäße wurden in allen Fällen modifizierte Schlenk-Rohre benutzt /1/. Der Durchmesser d der zylindrischen Probenfinger wurde bezüglich maximaler ENDOR-Signalintensität optimiert. Für DME•, MTHF• ergab sich bei dem verwendeten H_{011} Zylinderresonator d = 2,5 - 3 mm und für NM• d = 1,5 mm. Bei den ESR-Messungen wurde ein H_{102} Rechteckresonator verwendet. Für diesen Resonatortyp bringen Flachküvetten mit Rechteck-Querschnitt einen größeren Füllfaktor gegenüber zylindrischen Probengefäßen. Da die ESR- und ENDOR-Messungen an identischen Proben durchgeführt werden sollten, wurde das um den Faktor von ca. 3 kleinere ESR-S/R-Verhältnis in Kauf genommen.

Die Konzentrationen der paramagnetischen Teilchen wurden in beiden Experimenten im Bereich zwischen 10^{-2} - 10^{-5} Mol/l am S/R-Verhältnis optimiert, sie waren bei ENDOR immer vergleichsweise größer als in der ESR.

II. 3.1. Anionen

Die paramagnetischen Ionen wurden nach bekannten Verfahren /1, 19/ durch Reduktion der gelösten Moleküle mit Alkalimetallen im Hochvakuum erhalten. Als Lösungsmittel wurden Dimethoxyäthan (DME) und 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) verwendet. Die Lösungsmittel wurden über einer Na-K-Legierung getrocknet und im Hochvakuum entgast. Über die Verwendung dieser Lösungsmittel in der ENDOR-Spektroskopie haben wir bereits an anderer Stelle berichtet /20/. Dieses Verfahren wurde wegen der großen erreichbaren Radikallebensdauern (bis zu einigen Wochen) gegenüber der elektrochemischen Darstellung /21/ bevorzugt. Dazu kommt die vergleichsweise einfache Probenhandhabung bei der Optimierung der Radikalkonzentration.

• Lösungsmittelbezeichnungen, vgl. Kap. II.3.1.

II. 3.2. Kationen

Die chemische Methode der Oxydation durch konzentrierte Schwefelsäure /22/ ist experimentell das einfachste Verfahren, solange die Ausgangssubstanz eine hinreichend große Löslichkeit zeigt, um so den Aufbau einer genügend großen Radikalkonzentration zu ermöglichen. Wegen der hohen Viskosität (H_2SO_4(300 °K) = 17.6 cP) sollte sie als Lösungsmittel für die ENDOR-Spektroskopie gut geeignet sein /97/. Eine ENDOR-Untersuchung von HYDE /13/ an Tetracen in H_2SO_4 zeigt in Übereinstimmung mit eigenen Ergebnissen, daß wegen der nur geringen erreichbaren Radikalkonzentration ein nur mäßiges S/R-Verhältnis erhalten wird. Die hier interessierenden Moleküle aus der Klasse ϕA sind zum Teil in H_2SO_4 nicht löslich, deshalb wurden andere Verfahren untersucht. Die Oxydation durch $SbCl_5$ in Methylenchlorid bei tiefen Temperaturen /24/ führt bei den bekannten Untersuchungen an Molekülen mit niedrigem Oxydationspotential zu dimeren Kationen /25/ und über Mehrelektronenoxydation häufig zu paramagnetischen Folgeprodukten. Bei Anwendung des elektrochemischen Verfahrens (anodische Oxydation in Lösungsmitteln hoher DK) waren die erreichten Radikallebensdauern zu kurz, um die Aufnahme eines ENDOR-Spektrums durchzuführen. Als zweckmäßig bezüglich der erreichbaren ENDOR-Signalintensität hat sich hier die nur selten benutzte Darstellung der Kationen unter Verwendung von Nitromethan (NM) als Lösungsmittel und $AlCl_3$ als Oxydationsmittel erwiesen /26/. Die dabei ablaufende chemische Reaktion ist nicht geklärt.

NM wurde über Calziumhydrid getrocknet und im Vakuum entgast. $AlCl_3$ wurde im Vakuum durch Sublimation getrocknet. Dem Gemisch von 2 ml NM, 0,5 g $AlCl_3$ wurde im Vakuum die Substanz hinzugefügt und die abgeschmolzene Probe mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Durch diese Bestrahlung konnte die Radikalausbeute um eine Größenordnung verbessert werden. Die Optimierung der Radikalkonzentration erfolgte durch interne Destillation im Probengefäß. Der ENDOR-spektroskopisch nutzbare Temperaturbereich dieses Gemisches liegt zwischen 190 und 300 °K.

II. 4. ESR und ENDOR

Das von FEHER /27/ zuerst angewandte Elektron-Kern-Doppelresonanzverfahren ENDOR kann als Variante des Kernresonanzverfahrens (NMR) verstanden werden, bei dem die NMR-Absorption an einem gekoppelten Elektron-Kern-Spinsystem über die Änderung der Absorption eines gleichzeitig eingestrahlten ESR-Überganges nachgewiesen wird.

Der Vorteil von ENDOR besteht gegenüber der NMR in der durch die Quantentransformation etwa um 10^5 erhöhten Nachweisempfindlichkeit, gegenüber der ESR an den hier interessierenden Systemen in einer deutlich reduzierten Liniendichte im Spektrum.

Für den isotropen, zeitunabhängigen Magnetfeld-Anteil des Hamilton-Operators eines Moleküls im Dublettzustand gilt /28/

$$\hat{H}_B = g\mu_e \underline{B}_o \hat{\underline{S}} - \sum_k g_k \mu_I \underline{B}_o \hat{\underline{I}}_k + \sum_k h a_k \hat{\underline{S}} \hat{\underline{I}} \qquad (1)$$

mit g, g_k : phänomenologischer Elektron-, Kern-g-Faktor

μ_e, μ_I : BOHRsches -, Kern-Magneton

h : PLANCKsches Wirkungsquantum

a_k : isotrope Hyperfeinstruktur-Konstante (HFS, [MHz])

$\hat{\underline{S}}$, $\hat{\underline{I}}_k$: Elektron-, Kern-Spinoperatoren

$\underline{B}_o$: äußeres statisches Feld, gewählt als B_o^z .

In der Hochfeldnäherung ($|g_k \mu_I B_o^z| \gg |h a_k|$) erhält man für einen einfachen Fall $S = I = 1/2$, $k = 3$, $g_k = g_N$, $a_k = a$ für die Energieeigenwerte von Gl. (1)

$$\epsilon = g\mu_e B_o^z m_S - g_N \mu_I B_o^z \sum_k m_{I_k} + ha \sum_k m_S m_{I_k} \qquad (2)$$

Daraus ergeben sich die möglichen Übergangsfrequenzen aus den Auswahlregeln

$$\Delta m_S = \pm 1 \text{ (ESR)} \qquad \nu_{MW} = g\mu_e B_o^z/h + a \sum_k m_{I_k} \quad (3)$$

zu

$$\Delta m_I = \pm 1 \text{ (NMR)} \qquad \nu_{NMR} = \left| g_N \mu_I B_o^z/h + a m_S \right|^{*} \quad (3a)$$

Für diesen Fall existieren schon vier verschiedene ESR-Übergangsfrequenzen, jedoch nur zwei verschiedene NMR-Übergangsfrequenzen symmetrisch zur freien Kernfrequenz, unabhängig von der Anzahl der Kerne. In Abb. 1 ist Gl. (2) als Energieniveauschema dargestellt. Im thermischen Gleichgewicht sind

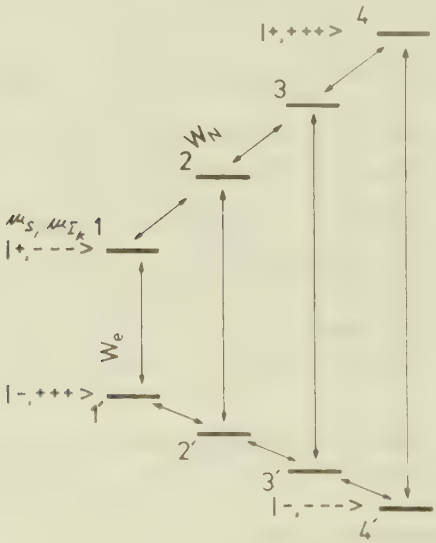


Abb. 1 Energieniveaus für drei äquivalente Kerne.

---

* Für die hier interessierenden Systeme gilt immer:
$\left|\frac{a}{2}\right| < \left|g_N \mu_I B_o^z\right|$.

die Niveaus nach Boltzmann besetzt, sie sind durch Elektron-, Kern-Relaxation miteinander verkoppelt, die Relaxationsraten sind mit W_e und W_N bezeichnet. Beim ENDOR-Experiment strahlt man einen der ESR-Übergänge, z. B. 1 - 1' mit so hoher Mikrowellen-(MW)Leistung ein, daß die Boltzmann-Verteilung deutlich gestört wird; es stellt sich ein Gleichgewicht mit der induzierten MW-Übergangsrate durch Änderung der Relaxationsübergangsraten 1 - 1', 1 - 2, 2 - 2', 2 - 1' usw. ein. Bei hinreichend starker Einstrahlung der bezüglich der NMR-Frequenz dreifach entarteten Kernübergänge 1 - 2, 2 - 3, 3 - 4 werden die entsprechenden Übergangsraten erhöht, damit nimmt die Übergangsrate des "gepumpten" MW-Überganges zu. Durch Variation der NMR-Frequenz kann so über die Änderung des ESR-Signals aus Gl. (3a) die HFS-Konstante $|a|$ und der Kern-g-Faktor g_N bestimmt werden. Für die theoretische Beschreibung des ENDOR-Experiments muß der volle zeitabhängige Hamilton-Operator des Spinsystems gelöst werden /29/.

Experimentell wichtig ist, daß die relative Größe des ENDOR-Effektes E /14/ abhängig ist von dem Verhältnis W_N/W_e. Er ist am größten für $W_N = W_e$* und läßt sich so über die Wahl geeigneter Lösungsmittel und über Temperaturvariation optimieren. Für einfache Spinsysteme läßt sich E dann unter der Annahme starker NMR-Sättigung zu 10 % des ESR-Signals abschätzen.

Bei den hier untersuchten Ionenradikalen konnte mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau die NMR-Sättigung mit Feldern von $\underline{B}_1$ zwischen 10 - 20 Gauß (im rotierenden System) stets erreicht werden, das beobachtete E lag im Mittel bei ≈ 3 %.**

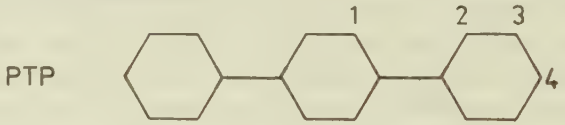
---

* Für Protonen können Kreuzrelaxationswege der Art 1 - 2', 1' - 2 vernachlässigt werden.

** Mit einer neuen Variante des ENDOR-Verfahrens /30/, bei dem gleichzeitig beide NMR-Übergänge 1 - 2, 1' - 2' gesättigt werden, konnte von DINSE /31/ eine Verbesserung in E um den Faktor 6 erreicht werden.

Bei der Untersuchung von Ionenradikalen müssen, wegen der angestrebten vollständigen Dissoziation in freie Ionen, polare Lösungsmittel hoher MW-Dämpfung verwendet werden, die nur einen vergleichsweise kleinen Füllfaktor des MW-Resonators zulassen und damit das erreichbare S/R-Verhältnis verschlechtern. Bei Beginn dieser Arbeit waren nur zwei ENDOR-Untersuchungen an Ionenradikalen bekannt /13,32/; im Gegensatz zu mehreren Untersuchungen an Neutralradikalen, bei denen wegen der Verwendung nichtdämpfender Lösungsmittel ein um 10 - 20mal größerer Füllfaktor erreicht werden kann /33/.

II. 4.1. Paraterphenyl



Bei der zu Beginn dieser Arbeit von LAGENDIJK et.al. /34/ durchgeführten ENDOR-Untersuchung am Anion konnten nicht alle HFS-Konstanten bestimmt werden. Das hier aufgenommene ENDOR-Spektrum (Abb. 2) zeigt ein erheblich besseres S/R-

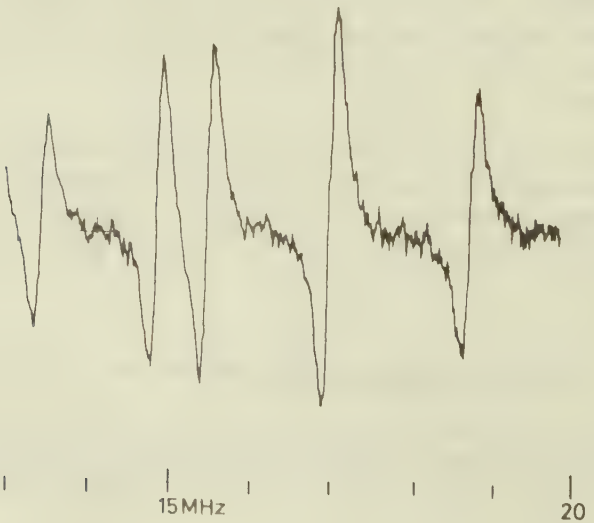


Abb. 2 ENDOR-Spektrum von PTP⊖.

Verhältnis. Die Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 3) mit den aus ENDOR bestimmten Kopplungen erfolgte ohne Schwierigkeiten und steht in Übereinstimmung mit der von HAUSSER et. al. /35/ gegebenen Interpretation. Nach Gl. (3a) besteht das ENDOR-Spektrum des Kohlenwasserstoffradikals aus Paaren von je zwei Linien symmetrisch zur freien Protonenfrequenz, sie liegt, bedingt durch den experimentellen Aufbau, bei 14.125 MHz und ist im Spektrum gekennzeichnet. Für die Bestimmung der HFS-Konstanten ist daher die Aufnahme eines Halbspektrums ausreichend.

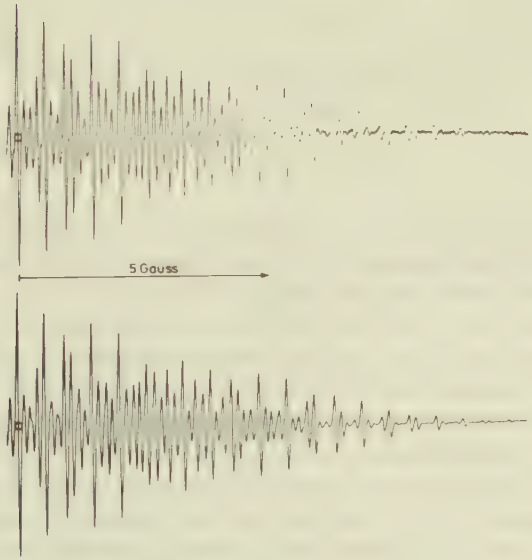


Abb. 3 Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) ESR-Spektrum von PTP $\ominus$.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist die beobachtete Intensität der ENDOR-Linien nur angenähert proportional zur Anzahl der Kerne, die zu einem NMR-Übergang beitragen (a_3 = 1.46 MHz 4 Prot., a_1 = 2.74 MHz 4 Prot., a_2 = 5.82 MHz 4 Prot., a_4 = 9.29 MHz 2 Prot.). Die Multiplizitätsbestimmung ist jedoch bei einem aufgelösten ESR-Spektrum eindeutig durchführbar.

Wegen der im Anion gefundenen "konventionellen" Spindichteverteilung wurde auf die Untersuchung des Kations verzichtet.*

II. 4.2. Paraquaterphenyl

Dieses Molekül enthält 4 Gruppen von je 4 äquivalenten Protonen und eine Gruppe von 2 äquivalenten Protonen. Das hochaufgelöste ESR-Spektrum des Anions (Abb. 4) wurde von BUSHs /39/ analysiert, die angegebenen HFS-Konstanten stimmen jedoch nicht mit denen aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 5) entnommenen Konstanten überein. Über die Simulation des ESR-Spektrums konnte die Zuordnung von Pos. 5 (a_5 = 5.45 MHz) gesichert werden. Die kleinste HFS-Kopplung mit a_2 = 220 kHz ist von vergleichbarer Größe wie die reziproke homogene ESR-Linienbreite T_{2e}^{-1} = 140 kHz. Da die unterschiedlichen ESR-Niveaus sich dann nicht mehr einzeln sättigen lassen, kann das eingestrahlte NMR-Feld die ESR-Absorption nicht mehr

---

* Über ENDOR-Untersuchungen an den Homologen aus der Reihe der Terphenyle haben wir bereits an anderer Stelle berichtet /36-38/.

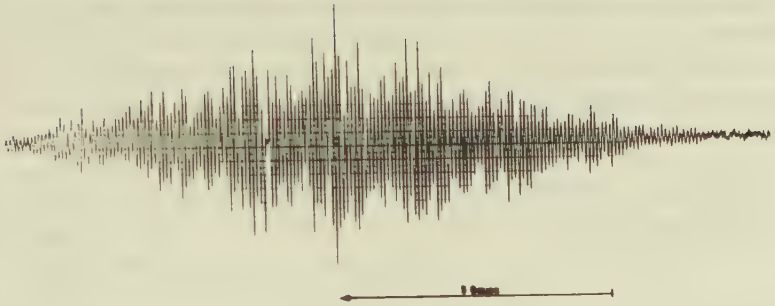


Abb. 4 ESR-Spektrum von PQP⊖.

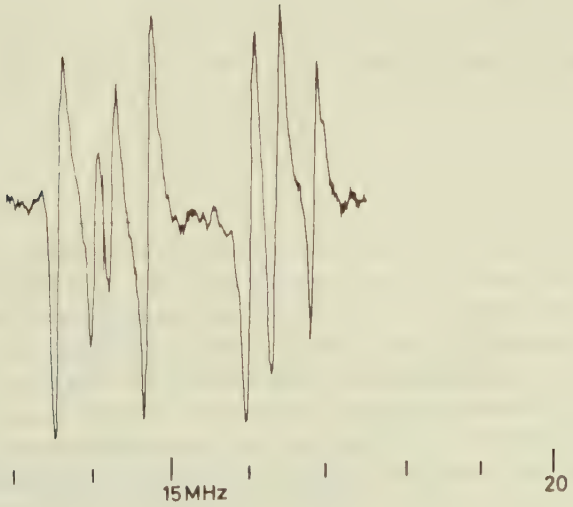


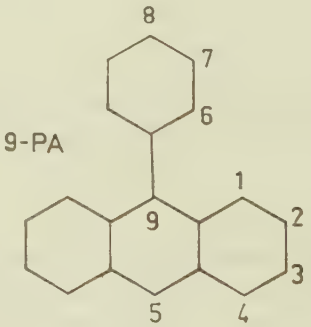
Abb. 5 ENDOR-Spektrum von PQP⊖.

vergrößern; ein quantitativer Zusammenhang für die dann beobachtete reduzierte ENDOR-Linienintensität wurde von ALLENDOERFER und MAKI /40, 41/ angegeben. Die Zuordnung der experimentellen HFS-Konstanten kann durch Vergleich mit MO-Rechnungen nur für die Pos. 4 vorgenommen werden a_4 = 1.16 MHz. Die beiden Konstanten mit a = 3.81 MHz und a = 4.45 MHz (Pos. 1, Pos. 3) werden in verschiedenen MO-Modellen unterschiedlich zugeordnet.

Über die Untersuchung des Kations wurde bereits von CARTER /42/ berichtet.

II. 4.3. 9-Phenylanthracen

9-PA enthält wegen seiner niedrigen Symmetrie sechs Sätze von je zwei äquivalenten Protonen und zwei einzelne Protonen (Pos. 5, Pos. 8). Die ESR-Daten des Anthracen-Grundkörpers sind für das Anion und Kation bekannt /43/.



II. 4.3.1 Anion

1965 wurde von FU et.al. /44/ über das ESR-Spektrum des chemisch dargestellten Anions berichtet. Die aus dem strukturlosen 17-Linien-Spektrum bestimmten HFS-Konstanten wurden nicht diskutiert. Die später von WHEELER et.al./45/ aufgenommenen ESR-Spektren des chemisch in DME und elektrochemisch in Dimethylformamid dargestellten Ions zeigen eine bessere Auflösung. Obwohl für das Spektrum dieses Systems - wegen der niedrigen Symmetrie - ein flacher Intensitätsverlauf zum Rand hin erwartet werden kann, konnten diese

Autoren wegen zu kleinem S/R-Verhältnis die Randlinien nicht sichern. Die Lage der Randlinien in einem Spektrum hat jedoch den höchsten Informationsgehalt. Die veröffentlichten Simulationen der ESR-Spektren zeigen gerade zum Rand hin einen deutlich anderen Intensitätsverlauf als die experimentellen Spektren. Aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 6) des 9-PA-Anions lassen sich sieben verschiedene HFS-Konstanten bestimmen. Durch Vergleich mit den HFS-Konstanten des unsubstituierten Anthracens können die fünf größten den Grundkörper-Protonen zugeordnet werden. Mit dieser Zuordnung ergibt eine Analyse der Gesamtaufspaltung des ESR-Spektrums (Abb. 7), daß den beiden kleinsten HFS-Konstanten fünf Protonen zuzuordnen sind.

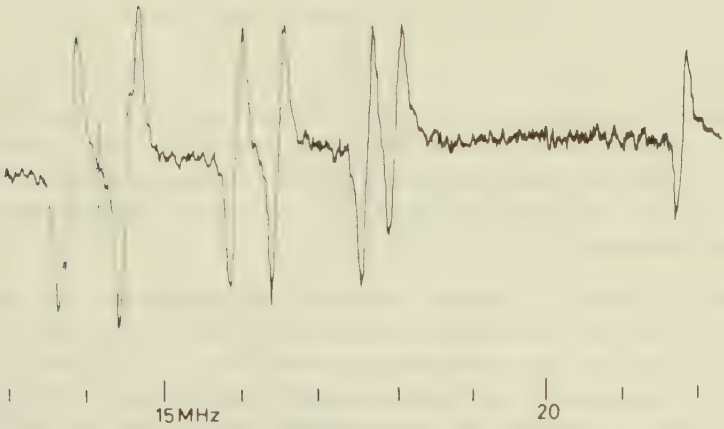


Abb. 6 ENDOR-Spektrum von 9-PA$\ominus$.

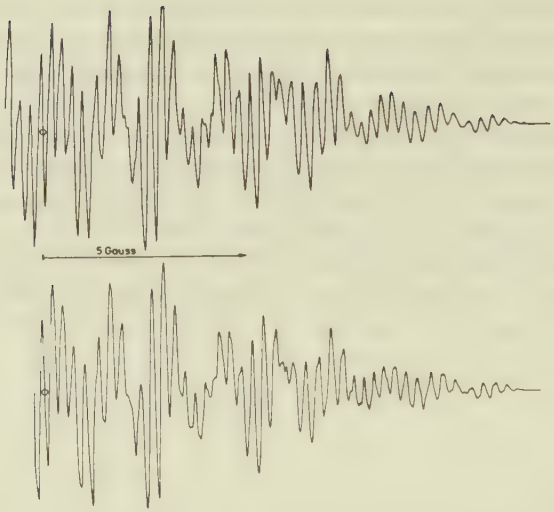


Abb. 7 ESR-Spektrum von 9-PA⊖ mit Simulation.

Das hier im ESR-Spektrum erreichte S/R-Verhältnis von 4/1 für die Randlinie ist hinreichend groß, um aus der Simulation nur des Spektrenrandes (Abb. 8) eindeutig die Verteilung der fünf Phenylprotonen auf die beiden HFS-Konstanten zu bestimmen.

Die Differenz der beiden kleinsten HFS-Konstanten ist mit Δ = 215 kHz vergleichbar mit der ESR-Linienbreite, so daß der Rand des ESR-Spektrums, simuliert mit a = 737 kHz (3 Protonen), a' = 953 kHz (2 Protonen) und einer Linienbreite L = 215 kHz, ein Liniensextett darstellt. Die daraufhin durchgeführte Simulation des Gesamt-Spektrums zeigt eine so gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum, daß die Multiplizitäten auch der übrigen HFS-Konstanten gesichert sind /46/. Dieses Ergebnis steht nicht in Übereinstimmung mit den bekannten Analysen.

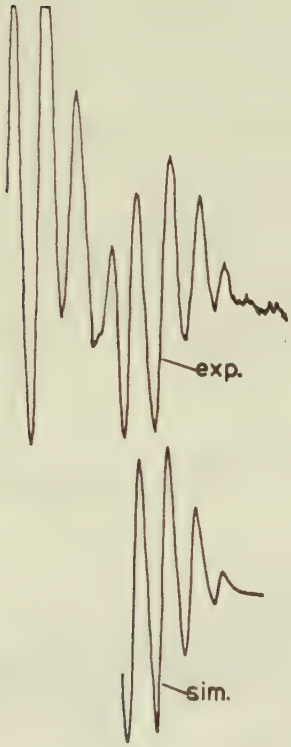


Abb. 8 Randlinien im ESR-Spektrum von 9-PA⊖.

II. 4.3.2 Kation

ESR-Spektren des 9-PA-Kations sind in der Literatur nicht bekannt. Wie beim Anion konnte das S/R-Verhältnis soweit optimiert werden, daß die Randlinien des Spektrums identifiziert werden konnten (Abb. 9).

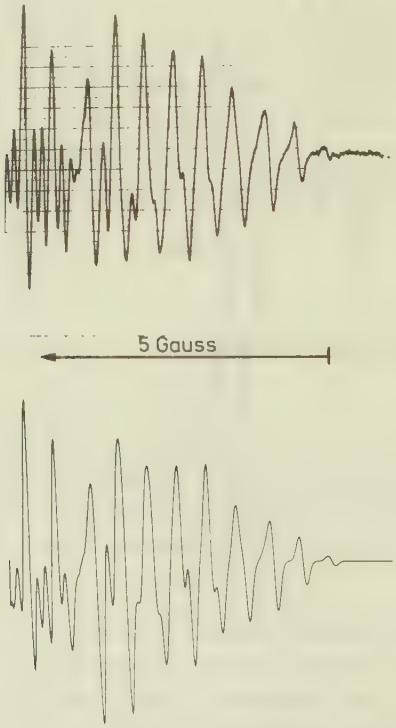


Abb. 9 Randlinien im ESR-Spektrum von 9-PA⊕mit Simulation.

Die Bestimmung der Multiplizitäten der aus dem ENDOR-Spektrum des Kations (Abb. 10) erhaltenen HFS-Konstanten wurde über die Analyse der Gesamtbreite des ESR-Spektrums und für die kleinste HFS-Kopplung mit a = 1.365 MHz wiederum über die Simulation des Spektrenrandes mit einer Linienbreite L = 350 kHz durchgeführt.

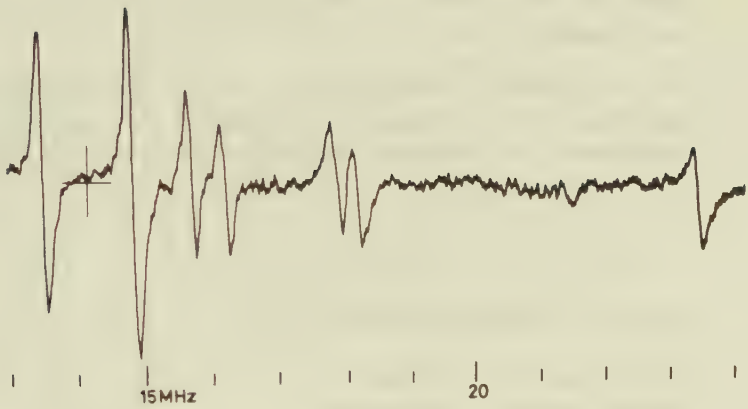


Abb. 10 ENDOR-Spektrum von 9-PA⊕.

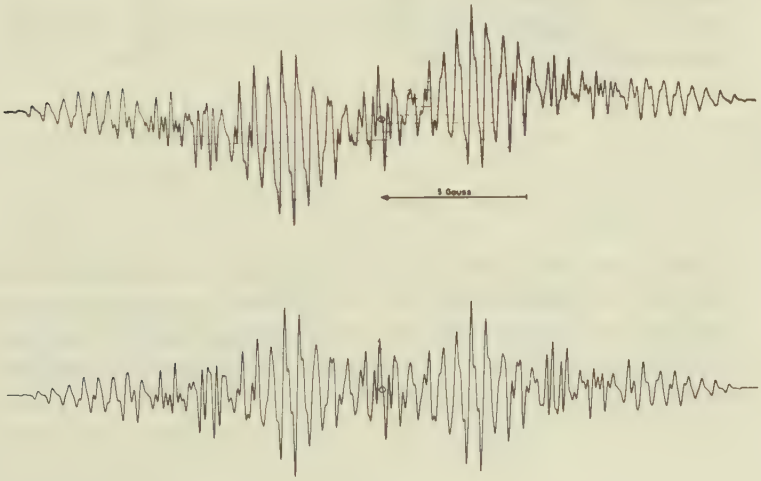


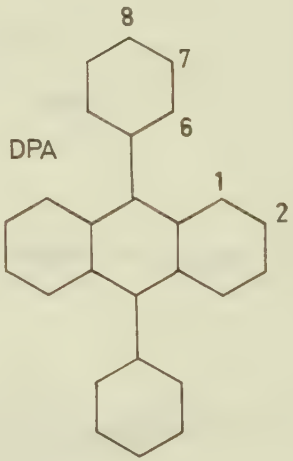
Abb. 11 ESR-Spektrum von 9-PA⊕mit Simulation.

Die S-förmige "Null-Linie" im ESR-Spektrum des Kations (Abb. 11) ist auf die leichte Fehljustierung der Probe zurückzuführen /47/.

Die durchgeführte Simulation mit den aus dem ENDOR-Spektrum gewonnenen HFS-Konstanten zeigt dennoch eine so gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum, daß die Analyse gesichert ist.

II. 4.4. Diphenylanthracen

Das hochsymmetrische DPA-Molekül enthält 4 Sätze von 4 äquivalenten Protonen und einen Satz mit 2 äquivalenten Protonen. Wegen des damit verbundenen steilen Intensitätsabfalls der ESR-Spektren zum Rand hin, ist die Registrierung der Randlinien nicht zu erwarten.



II. 4.4.1 Anion

Das negative Ion von DPA wurde bereits von mehreren Autoren mit der ESR untersucht /48 - 51/, die durchgeführten Interpretationen zeigen unterschiedliche Ergebnisse. Aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 12) lassen sich vier unterschiedliche HFS-Konstanten bestimmen.

Abb. 12 ENDOR-Spektrum von DPA $\ominus$, links Teilspektrum mit erhöhter Auflösung.

Die beiden kleinsten lassen sich in Analogie zu den Ergebnissen am 9-PA den Protonen der beiden Phenylsubstituenten zuordnen. Die für dieses System erreichte Einzellinienbreite im ESR-Spektrum (Abb. 13) von L = 110 kHz liegt an der Grenze des Auflösungsvermögens des benutzten Spektrometers /47/. Die Simulation dieses Spektrums mit den aus ENDOR gewonnenen HFS-Konstanten gelang mit der Zuordnung von 6 Protonen zur kleinsten Kopplung mit a = 650 kHz und von 4 Protonen zur nächst größeren Kopplung a' = 860 kHz. Damit ist die Zuordnung von Pos. 8 zur kleinsten HFS-Konstante gesichert.

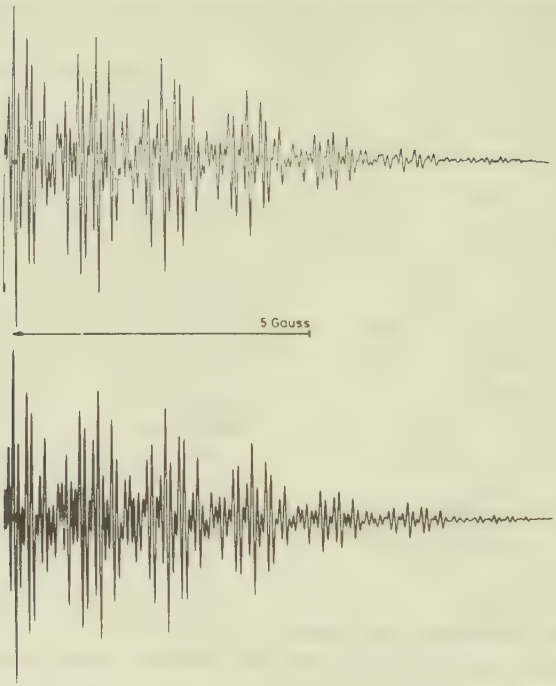


Abb. 13 ESR-Spektrum von DPA$^{\ominus}$mit Simulation.

II. 4.4.2 Kation

Auch über das sowohl chemisch als auch elektrochemisch dargestellte positive Ion von DPA liegen mehrere ESR-Untersuchungen vor, die zum Teil recht widersprüchliche Interpretationen geben /5, 51 - 53/. Das hier aufgenommene ESR-Spektrum (Abb. 14) ist bezüglich des S/R-Verhältnisses vergleichbar mit den bekannten Spektren.

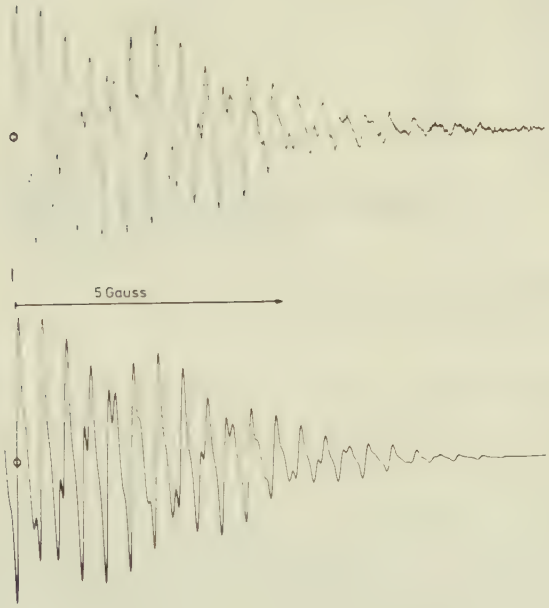


Abb. 14 ESR-Spektrum von DPA⊕ mit Simulation.

Das ESR-Spektrum konnte mit den aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 15) gewonnenen, drei unterschiedlichen HFS-Konstanten

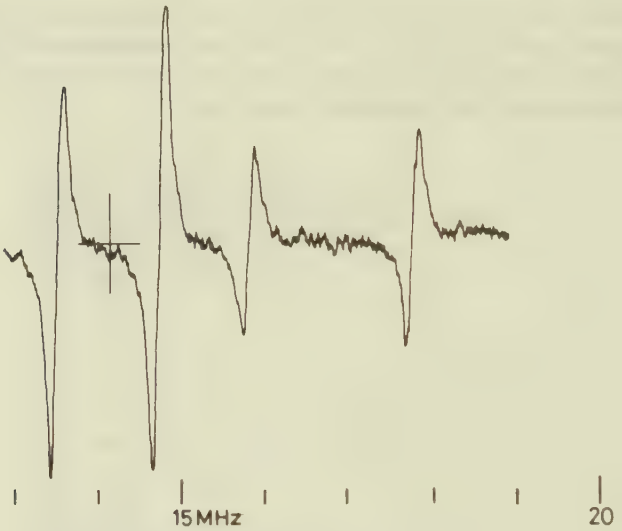


Abb. 15 ENDOR-Spektrum von DPA⊕.

nur unter der Annahme von zehn Protonen für die kleinste Kopplung mit a = 1.235 MHz und jeweils vier Protonen für die beiden größeren HFS-Konstanten a_1 = 7.49 MHz, a_2 = 3.53 MHz überzeugend simuliert werden. Da in einer kürzlich erschienenen Arbeit für das chemisch in H_2SO_4 dargestellte Ion von DPA ein völlig anderer Satz von HFS-Konstanten angegeben wurde, lag der Verdacht nahe, daß an einem paramagnetischen Folgeprodukt spektroskopiert wurde /5/. Deshalb wurden zusätzliche Simulationen des ESR-Spektrums von dem in H_2SO_4 dargestellten Ion von DPA mit den hier in NM/$AlCl_3$ bestimmten HFS-Konstanten und Multiplizitäten durchgeführt (Abb.16).

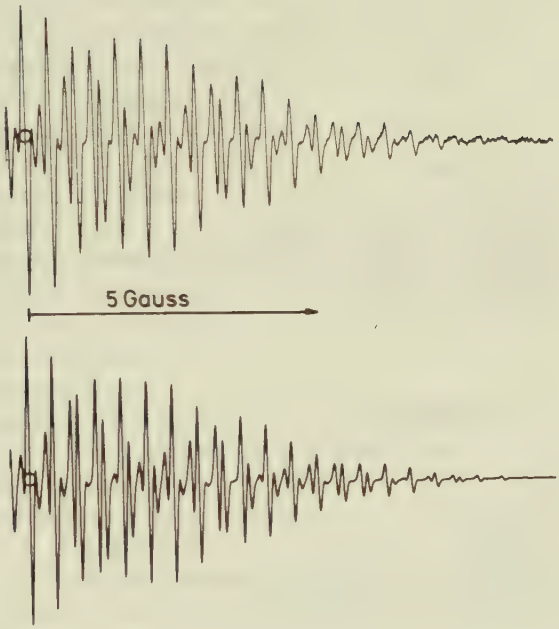


Abb. 16 ESR-Spektrum von DPA⊕in H_2SO_4 mit Simulation.

Durch leichte Variation der HFS-Konstanten innerhalb der ESR-Linienbreite konnte das DPA/H_2SO_4 Spektrum reproduziert werden. Die Simulation desselben Spektrums mit den in /5/ angegebenen Daten (Abb. 17) zeigt, daß im äußeren Teil der Spektren Diskrepanzen bezüglich der Intensität einzelner Linien bestehen und daß der Intensitätsverlauf am Rand nicht wiedergegeben wird.

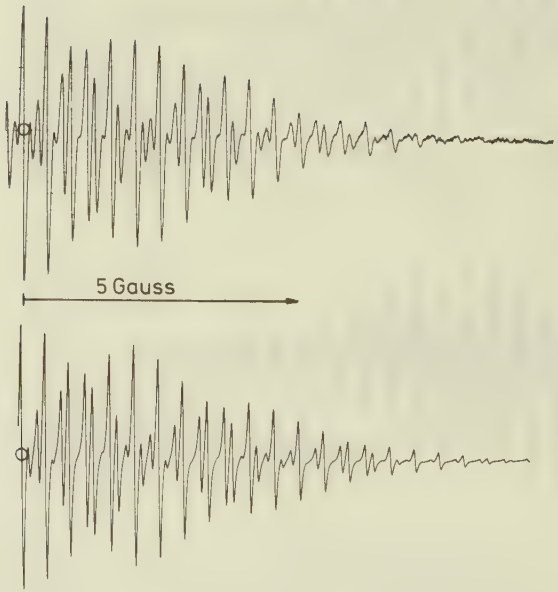
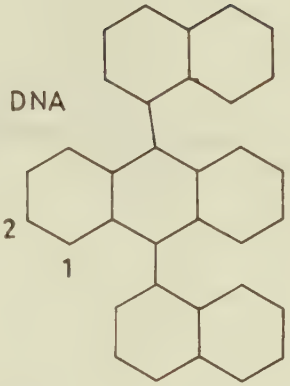


Abb. 17 ESR-Spektrum von DPA$^{\oplus}$ in H_2SO_4 und Simulation mit den in /5/ angegebenen HFS-Konstanten.

II. 4.5. Dinaphtylanthracen



Dieses Molekül (DNA) gehört formal nicht in Gruppe $\emptyset$ A. Da wir aber auch an den Radikalionen dieses Moleküls eine ausgeprägte g-Faktor-Anomalie festgestellt haben, ist die Bestimmung der HFS-Konstanten zumindest im Molekülgrundkörper von Interesse /54/. Bei diesem Molekül sind zwei verschiedene sterische Konfigurationen möglich, die eine Inäquivalenz der Grundkörperprotonen-HFS-Konstanten zur Folge haben kann.
Die thermisch aktivierten Übergänge zwischen den einzelnen Konfigurationen können im ENDOR-Spektrum zu temperaturabhängigen Linienbreiteneffekten führen /32, 55, 38/, die jedoch in dem zugängigen Temperaturbereich von 180 - 260 ^{o}K nicht nachzuweisen waren. Für dieses Molekül schließen wir daraus, wegen des vergleichsweise großen Trägheitsmoments der Naphtalinsubstituenten /56/, daß die Abweichung des mittleren Verdrillungswinkels $\langle \theta^2 \rangle^{1/2}$ der Molekülfragmente von 90^{o} klein ist.

Das strukturlose ESR-Spektrum des Anions besteht aus dreizehn inhomogen verbreiterten Linien und hat damit einen sehr kleinen Informationswert. Aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 18) lassen sich durch Vergleich mit den Spektren von 9-PA und DPA die HFS-Konstanten des Anthracengrundkörpers bestimmen. Die dicht um die freie Protonenfrequenz liegenden unaufgelösten zusätzlichen Linien müssen den Naphtalinsubstituenten zugeordnet werden. Sie erklären das strukturlose Bild des ESR-Spektrums.

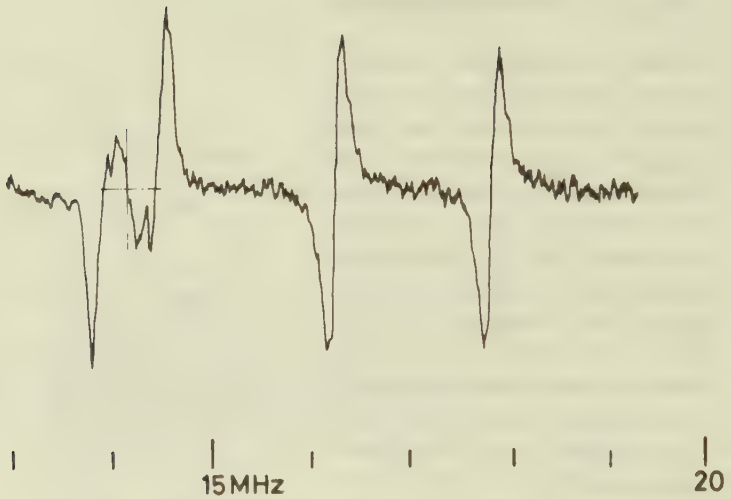


Abb. 18 ENDOR-Spektrum von DNA⊖.

Das ESR-Spektrum des DNA-Kations (Abb. 20) konnte ohne Schwierigkeiten mit den aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 19) gewonnenen HFS-Konstanten simuliert werden.

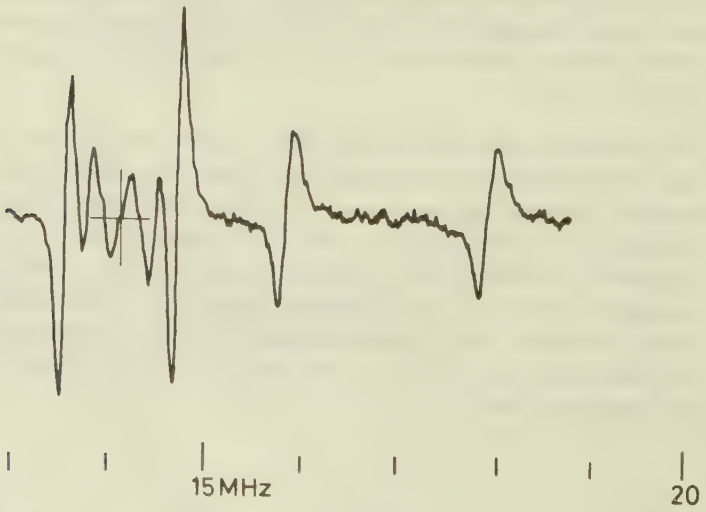


Abb. 19 ENDOR-Spektrum von DNA⊕.

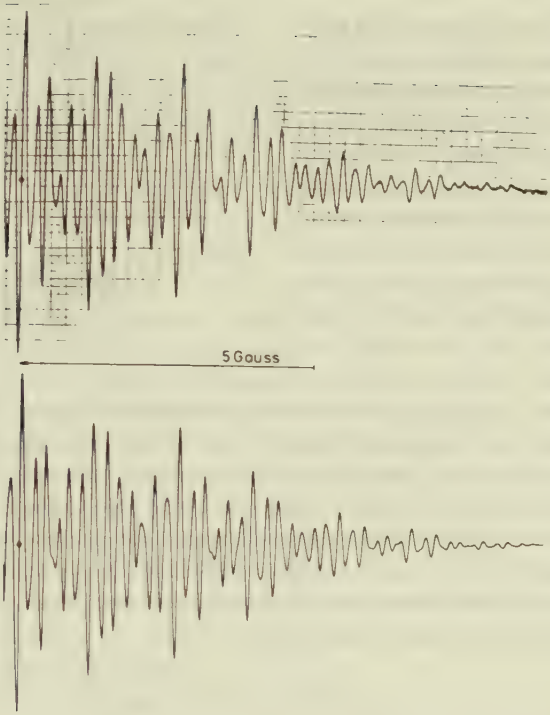
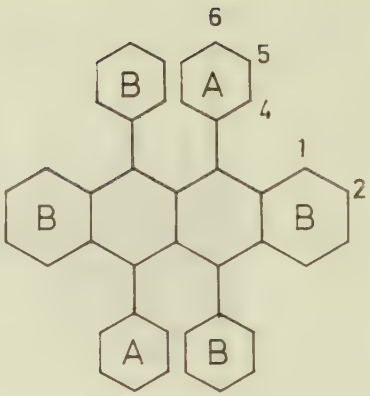


Abb. 20 ESR-Spektrum von DNA⊕ mit Simulation.

Die dicht um die freie Protonenfrequenz liegenden ENDOR-Linien mit a < 120 kHz wurden bei der Simulation des ESR-Spektrums durch Gaußlinien der Breite L = 250 kHz berücksichtigt. Aus den durch die Simulation für die einzelnen HFS-Konstanten erhaltenen Multiplizitäten folgt, daß noch mindestens vier Protonen in jedem Naphtalinsubstituenten eine meßbare HFS zeigen.

II. 4.6. Rubren



Dieses komplizierte Molekül ist trotz seiner Größe mit das interessanteste aus der Klasse ϕA. Aus einem Kalottenmodell dieses Moleküls kann man mit Sicherheit abschätzen, daß für die vier Phenylsubstituenten die Abweichung des mittleren Verdrillungswinkels $\langle \theta^2 \rangle^{1/2}$ von 90° max. $\pm$ 20° beträgt.

Die große Anzahl der symmetrieäquivalenten Protonen in diesem Molekül - es enthält sieben Sätze von je vier Protonen - macht die Analyse der Spektren schwierig. Um eine einwandfreie Bestimmung und Zuordnung der HFS-Konstanten zu ermöglichen, haben wir die Untersuchungen auch an verschieden teildeuterierten Derivaten dieses Moleküls durchgeführt.* Die verschieden deuterierten Positionen der drei Systeme lassen sich aus Tab. 1 entnehmen.

RUBREN	Ring A ortho×	Ring A meta×	Ring A para	Ring B alle Positionen
1	H	H	H	H
2	H	H	H	D
3	D	H	D	D

×Ortho und meta beziehen sich jeweils auf beide Positionen.

Tabelle 1

---

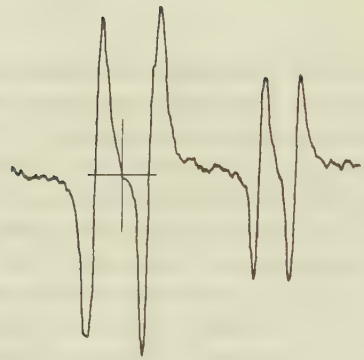
* Diese Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H. Kurreck, Org.Chem.Inst. F.U. Berlin, durchgeführt /57/.

II. 4.6.1 Anion

Über eine ESR-Untersuchung des Anions von Rubren wurde bereits von WHEELER und BARD /58/ berichtet. Das von diesen Autoren simulierte ESR-Spektrum zeigt jedoch in den äußeren Bereichen keinerlei Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 21) des Rubren 1 lassen sich vier verschiedene HFS-Konstanten entnehmen.• Aus einem Vergleich mit dem ENDOR-Spektrum von Rubren 2 (Abb. 21a) lassen sich die HFS-Konstanten des Tetracengrundkörpers a_1 = 3.79 MHz, a_2 = 2.99 MHz und die der Phenylsubstituenten ermitteln. Wegen des deutlich kleineren gyromagnetischen Verhältnisses der Deuteriumkerne ($\gamma_H/\gamma_D \approx 6.5$) erscheinen die Linien von Deuteriumübergängen bei tieferen NMR-Frequenzen im ENDOR-Spektrum. Aus dem ENDOR-Spektrum von Rubren 3 kann eindeutig die HFS-Konstante des Protons in Pos. 5 a_5 = 635 kHz bestimmt werden. Die Multiplizität der kleinsten HFS-Kopplung a = 560 kHz wurde über die Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 22) von Rubren 1 durchgeführt.•• Gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum konnte nur mit 12 Protonen für die kleinste HFS-Konstante erreicht werden, damit sind dieser die Pos. 4 und Pos. 6 zuzuordnen.

• Die zwei kleinsten HFS-Konstanten unterscheiden sich um 75 kHz und verschwinden fast innerhalb der Linienbreite.

•• Die ESR-Spektren von Rubren 2 und 3 zeigen eine erheblich schlechtere Auflösung und sind daher zur Simulation ungeeignet.



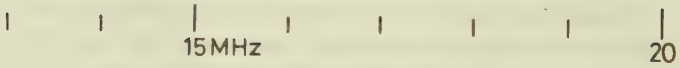


Abb. 21 ENDOR-Spektrum von RUB. 1⊖.

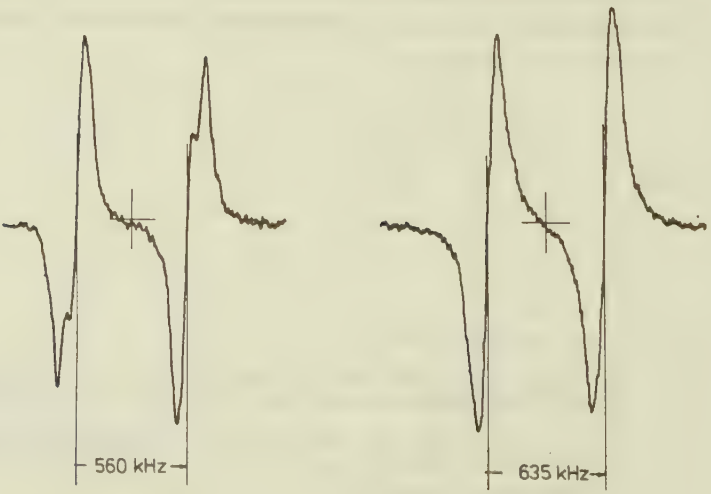


Abb. 21a ENDOR-Spektrum von RUB. 2⊖(links) und RUB. 3⊖.

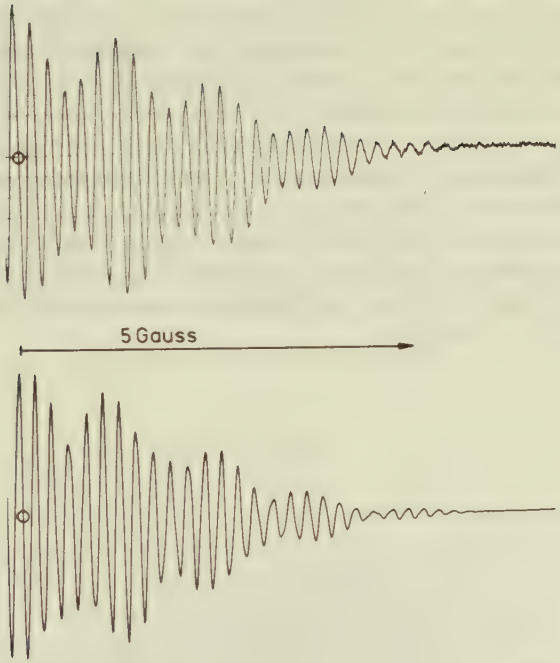


Abb. 22 ESR-Spektrum von RUB.1⊖mit Simulation.

II. 4.6.2 Kation

Das ESR-Spektrum des elektrochemisch dargestellten positiven Rubrenions /53/ zeigt ebenso wie das hier aufgenommene Spektrum (Abb. 23) des chemisch oxydierten Moleküls wenig Struktur. Die Gaußverteilung der Linienintensitäten im Spektrum läßt auf eine große Anzahl von Protonen und auf das rationale Verhältnis von vorkommenden HFS-Konstanten schließen. Eine Simulation des Spektrums kann bei gleicher Güte bezüglich der Übereinstimmung mit deutlich verschiedenen Sätzen von HFS-Konstanten durchgeführt werden. Wir haben deshalb auf eine Simulation verzichtet. Aus dem ENDOR-Spektrum des Kations (Abb. 24) lassen sich drei verschiedene HFS-Konstanten entnehmen. Aus den ENDOR-Experimenten an den positiven Ionen von Rubren 2 und Rubren 3 kann man die Zuordnung der Tetracengrundkörper- und Phenyl-HFS-Konstanten vornehmen. Die Phenyl-HFS-Konstanten sind für dieses System innerhalb der Linienbreite betragsmäßig gleich groß mit a = 1.00 MHz.

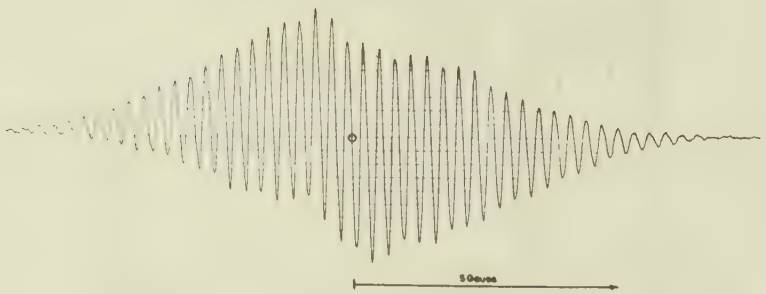
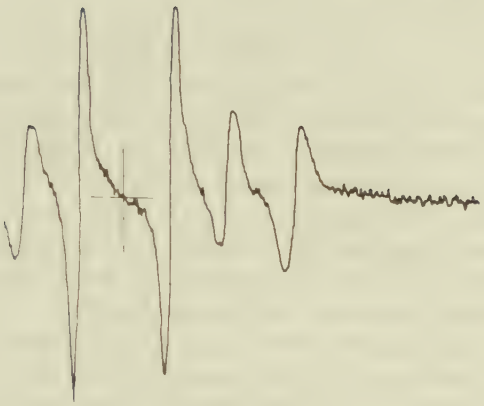


Abb. 23 ESR-Spektrum von RUB. 1⊕.



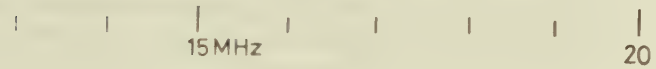


Abb. 24 ENDOR-Spektrum von RUB. 1⊕.

II. 4.6.3 NMR am Rubrenanion

Da für theoretische Untersuchungen auch das Vorzeichen der Phenyl-HFS-Konstanten von Interesse ist, haben wir versucht, diese mit der NMR über das bekannte Verfahren der Messung der paramagnetischen Verschiebung der Protonenlinien im NMR-Spektrum des Anions zu bestimmen /59, 60/. Da bei den hier durchgeführten Messungen die NMR-Linien der Radikale stets von einer breiten Linie des protonenhaltigen Lösungsmittels überlagert waren, wurden DNMR-Messungen an dem Anion des teildeuterierten Rubrens 2 durchgeführt. Wegen des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses von Deuterium liegt das DNMR-Spektrum bei kleineren Frequenzen.

Für die relative paramagnetische Verschiebung eines NMR-Überganges gegenüber der freien Kernfrequenz gilt im Grenz-

fall kurzer Elektronen-Relaxations- oder -Austauschzeiten T_{1e}, T_{ex} /61, 62/

$$\delta_D = - \gamma_e/\gamma_D \cdot h a_D/4KT .$$

Das Anion von Rubren 2 wurde deshalb in Sättigungskonzentration in dem schlechter als DME solvatisierenden MTHF erzeugt /63/. Sein DNMR-Spektrum (Abb. 25) zeigt zwei Linien im Abstand $\Delta \delta_D$ = 27.4 ppm, dem eine Differenz der entsprechenden Protonen-HFS-Konstanten von 1.12 MHz entspricht.* Das ist etwa das Doppelte des Betrages der mit ENDOR bestimmten HFS-Konstanten der Phenylprotonen.** Daraus ergibt sich, daß mindestens eine der HFS-Konstanten der Phenylprotonen positiv ist. Wegen des nur mäßigen, erreichten S/R-Verhältnisses im Spektrum kann die Zuordnung des positiven Vorzeichens nicht über den Intensitätsvergleich der beiden Linien vorgenommen werden. In Übereinstimmung mit ähnlichen Untersuchungen an phenylsubstituierten Nickel-Komplexverbindungen /64/ haben wir das positive Vorzeichen der HFS-Konstante der Protonen in Pos. 5 zugeordnet.

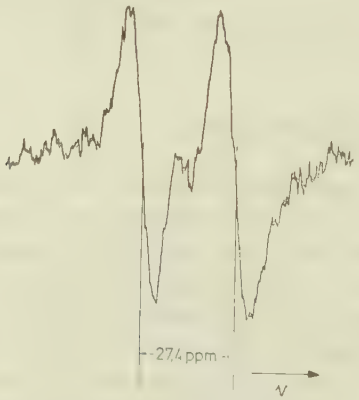
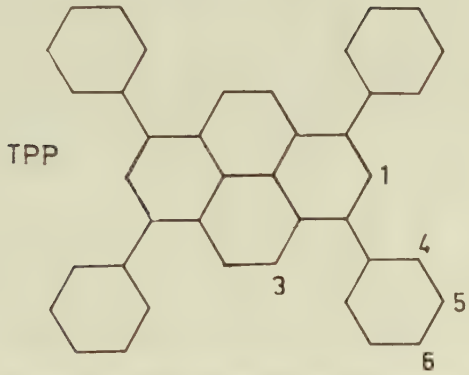


Abb. 25 DNMR-Spektrum von RUB. 1⊖.

* Diese Messung wurde im Max-Planck-Institut Heidelberg in Zusammenarbeit mit Dr. H. Brunner durchgeführt, da an der F.U. Berlin kein wideline-NMR-Spektrometer mit dem entsprechenden Frequenzbereich vorhanden war.

** Die Abweichung um 10 % von den ENDOR-Ergebnissen zeigt, daß entweder der Grenzfall des schnellen Austausches nicht erreicht wurde oder in der Probe unreduzierte Ausgangssubstanz vorlag.

II. 4.7. Tetraphenylpyren



Über die Ionen von TPP liegen keine Untersuchungen vor. Das ESR-Spektrum des Anions (Abb. 26) und des Kations zeigen wenig Struktur. Aus den ENDOR-Spektren des Anions (Abb. 27) und Kations (Abb. 28) lassen sich fünf HFS-Konstanten entnehmen, von denen die großen durch Vergleich

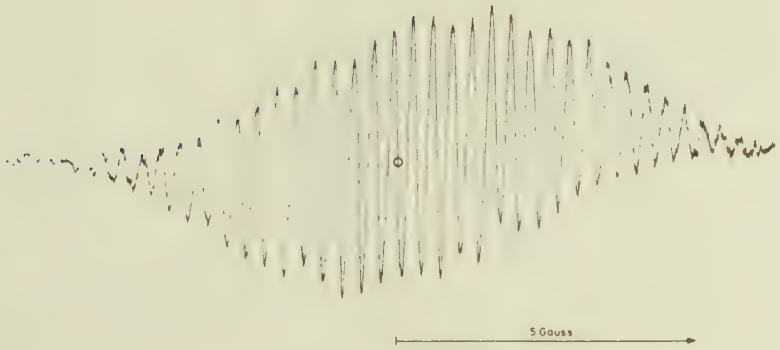
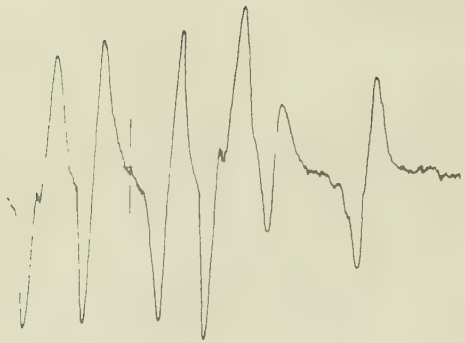


Abb. 26 ESR-Spektrum von TPP⊖.



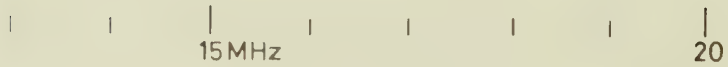
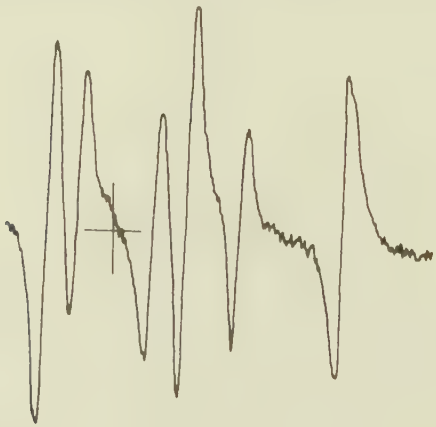


Abb. 27 ENDOR-Spektrum von TPP⊖.



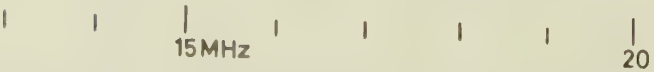


Abb. 28 ENDOR-Spektrum von TPP⊕.

mit den bekannten HFS-Konstanten von Pyren /65, 66/ dem Molekülgrundkörper zugeordnet werden können. Die HFS-Konstanten der Phenyl-Protonen zeigen das typische Verhältnis von $/a_6/:/a_5/$ 2:1, wie wir es auch an den Ionen von 1- und 2-Phenylnaphtalin beobachtet haben /67/. Diese Moleküle haben eine dem TPP ähnliche sterische Konfiguration bezüglich der Phenylsubstituenten.

II. 5. Diskussion

In Tab. 2 sind die g-Faktoren der hier untersuchten Dublettsysteme zusammengestellt. Die angegebenen Werte wurden nach

	System	Ion	g	$\Delta g \cdot 10^5$	g /4/
1	Anthracen*	⊖	2.002693	37.4	2.002693(2)
		⊕	2.002571(1)	25.2	2.002568
2	9-PA	⊖	2.002654	33.5	
		⊕	2.002552	23.3	
3	DPA	⊖	2.002599	28.0	2.002602
		⊕	2.002555	23.6	2.002532
4	DNA	⊖	2.002578	25.9	
		⊕	2.002542	22.3	
5	RUB.	⊖	2.002505	18.6	2.002513
		⊕	2.002570	25.1	2.002619
6	TPP	⊖	2.002674	35.5	2.002655
		⊕	2.002581	26.2	2.002513
7	PQP	⊖	2.002697	37.8	
		⊕	2.002549	23.0	
8	PTP	⊖	2.002714	39.5	2.002704

Tab. 2 Isotrope g-Faktoren

Gl. (3) unmittelbar aus den Zentren der ESR-Spektren ermittelt, da die Korrekturterme zu g durch die Nichtdiagonalterme in der HFS in Gl. (1) für diese Systeme $< 3.10^{-6}$ sind.

Die Ergebnisse für die negativen Ionen sind mit den von MÖBIUS und PLATO /4/ angegebenen, rechts aufgeführten Werten bis auf die g-Faktoren von TPP und PTP innerhalb der Meßfehler verträglich. Da die Temperaturabhängigkeit von g für diese Systeme kleiner als 10^{-7}/Grad ist, sind diese Unterschiede auf die verschiedenen Meßverfahren zurückzuführen (vgl. Kap. II.2.). Die Lösungsmittelabhängigkeit von g für die negativen Ionen /17/ kann diese Differenzen nicht erklären. Die Differenzen in den Meßwerten für die positiven Ionen können auf die Verwendung unterschiedlicher Lösungs-Oxydationsmittel-Gemische zurückzuführen sein. Es ist bekannt, daß Chlor-haltige Lösungen die g-Faktoren von Dublettsystemen zu größeren Werten hin verschieben können. Der g-Faktor des positiven Anthracenions in H_2SO_4 bzw. $NM/AlCl_3$ ist innerhalb der Meßgenauigkeit konstant, während sich z. B. für das positive DPA-Ion eine Differenz von 2.10^{-5} ergibt. Dieser Effekt wird mit dem großen Spin-Bahn-Kopplungsparameter von Cl erklärt. Die Extrapolation /5/ der hier in $NM/AlCl_3$ bestimmten g-Faktoren auf die eines freien Dublettsystems wurde nicht durchgeführt, da über die Solvatation der positiven Ionen nur wenig bekannt ist. In Abb. 21 sind die Verschiebungen $\Delta g = g - g_e$ der g-Faktoren der nichtplanaren Systeme gegenüber dem g-Faktor eines freien Elektrons über dem Energieparameter λ_o (vgl. Kap. III.3.1) des im einfachen HÜCKELmodell halbbesetzten MOs dargestellt. Der Fehler in λ_o entspricht der Unsicherheit im mittleren Verdrillungswinkel $\langle \Theta^2 \rangle^{1/2}$ der Phenylsubstituenten. Die angegebenen Werte wurden einer Arbeit von BARD /69/ entnommen, in der λ_o durch Korrelation mit den Red-Ox-Potentialen dieser Systeme bestimmt wurde. Für planare, reine Kohlenwasserstoff-Dublettsysteme haben ausführliche g-Faktormessungen /17, 2/ einen sehr guten linearen Zusammenhang /68/

$$\Delta g = b + \lambda_o c \quad , \; b = 31.2 \cdot 10^{-5}, \; c = -15.1 \cdot 10^{-5} \qquad (4)$$

ergeben, der durch die eingezeichnete Gerade dargestellt ist.• Die angegebenen Konstanten beziehen sich auf Messungen in den Lösungsmitteln Dimethylformamid bzw. H_2SO_4 /2/.

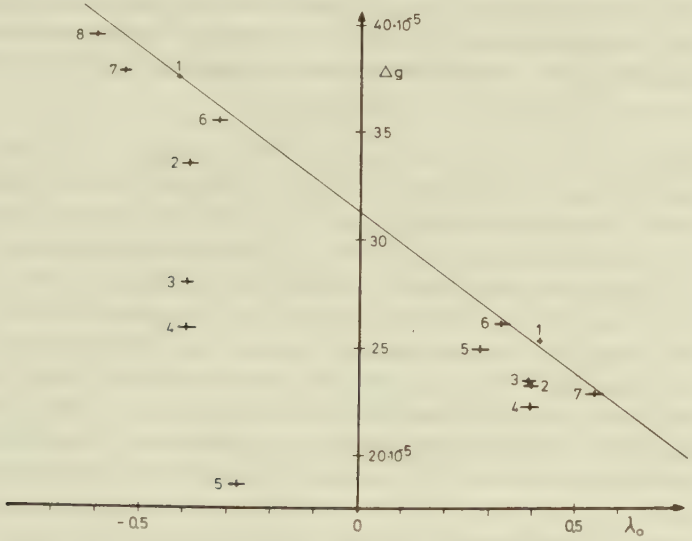


Abb. 29 Abhängigkeit der g-Faktoren der Systeme aus der Klasse ϕA von λ_o.

Die nichtplanaren Systeme erfüllen diesen Zusammenhang nicht /4/, sowohl für die negativen als auch positiven Ionen sind außerhalb des Meßfehlers liegende negative Abweichungen $\delta\Delta g$ von der eingezeichneten Geraden festzustellen. Ausgehend von dem STONEschen g-Faktormodell /68, 70/, in dem der lineare Zusammenhang in Gl. (4) theoretisch begründet wurde, haben PLATO und MÖBIUS /5/ versucht, die g-Faktoranomalie $\delta\Delta g$ der verdrillten, phenylsubstituierten Verbindungen im Rahmen eines Phenylhyperkonjugationsmodells zu deuten. Die Grundlagen und die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit beider Modelle bei der Berechnung von g-Faktoren werden in

---

• Dieser lineare Zusammenhang gilt nur für nicht bahnentartete Dublettsysteme, zu denen auch die hier untersuchten Systeme aus der Klasse ϕA gehören.

den Kap. III. 4., 5. ausführlich diskutiert. In Kap. III.6.1 wird gezeigt, daß sich die STONEsche g-Faktorgerade (Gl.(4)), die unter speziellen Annahmen über das σ-System von planaren Dublettsystemen abgeleitet wurde /68/, unter allgemeineren Annahmen ergibt. Anschließend werden Modellrechnungen für die g-Faktoren einiger nichtplanarer Dublettsysteme durchgeführt, deren Ergebnisse die beobachtete g-Faktoranomalie $\delta\Delta g$ qualitativ wiedergeben.

Tab. 3 enthält die über die ENDOR-Messungen und anschließende ESR-Simulationen bestimmten HFS-Konstanten der nichtplanaren Dublettsysteme. Aus den ESR-Spektren ergaben sich zum Teil gegenüber den mit ENDOR bestimmten HFS-Konstanten um 50 kHz verschobene Werte, die auf die hier nicht weiter untersuchte Temperaturabhängigkeit der HFS-Kopplungen /71/ oder auf die Unsicherheit der Nulldurchgangsbestimmung stark überlappender ENDOR-Linienpaare zurückzuführen sind. Eine Bestimmung der ungestörten Nulldurchgänge ist jedoch nur über die im ENDOR-Experiment nicht bekannten ungestörten Linienintensitäten - konstante Linienbreiten vorausgesetzt - möglich. Beim Vergleich mit den HFS-Konstanten der entsprechenden Ausgangsverbindungen Anthracen, Tetracen, Pyren /19, 23, 72, 65, 66, 24/ ist festzustellen, daß in den phenylsubstituierten Verbindungen die HFS-Konstanten der Grundkörperprotonen durch die Substitution nur wenig beeinflußt werden. Für das Rubren wurde dieser Befund durch Deuterierung der entsprechenden Molekülpositionen abgesichert. Im 9-PA kann die Zuordnung der gemessenen HFS-Konstanten innerhalb der Gruppe der Grundkörperprotonen nicht eindeutig durchgeführt werden.* Die im Anthracen symmetrieäquivalenten Protonen zeigen im 9-PA, bedingt durch die unsymmetrische Substitution, kleine, relative Differenzen in den Kopplungen, die nach dem jetzigen Stand der Molekültheorien in keinem Modell zuverlässig wiedergegeben werden. Die HFS-Konstanten der Phenylprotonen der Systeme PTP, PQP, TPP, für

---

* Die dazu benötigten, wohldefiniert deuterierten 9-PA-Verbindungen werden z. Zt. im Org.Chem.Inst. F.U. Berlin im Labor von Prof. Dr. H. Kurreck synthetisiert.

Verbindung	Ion	Pos.	$\|a_k\|$ MHz ESR, ENDOR vgl. Text	$\|a_k\|$ MHz ESR Literaturwerte
Anthracen	⊖	1		7.73
		2		4.26
		9		15.06 /19/
	⊕	1		8.67
		2		3.89
		9		18.33 /2/
9-PA	⊖	1,4	7.88	7.73
		2,3	4.74	4.68
		3,2	3.62	3.78
		4,1	7.10	7.10
		5	15.46	15.80
		6	0.737	0.790
		7	0.953	—
		8	0.737	0.790 /54/
	⊕	1,4	8.02	
		2,3	4.10	
		3,2	3.12	
		4,1	7.52	
		5	18.35	
		6	1.365	
		7	1.365	
		8	1.365	
DPA	⊖	1	7.29	7.78
		2	4.08	3.89
		6	0.650	0.64
		7	0.860	—
		8	0.650	0.64 /51/
	⊕	1	7.49	6.93 (8)5.83*
		2	3.53	3.47 (6)2.49
		6	1.235	1.15 (4)1.23
		7	1.235	—
		8	1.235	1.15 /51/ /4/

Tab. 3 HFS-Konstanten

* ohne Zuordnung, in ( ) die Anzahl der zugeh. Protonen (vgl. Abb. 17).

Verbindung	Ion	Pos.	$\|a_k\|$ MHz ESR, ENDOR vgl. Text	$\|a_k\|$ MHz ESR Literaturwerte
DNA	⊖	1	7.39	7.19
		2	4.22	3.89
			0.635	1.13
			0.355	0.85
			$<$ 0.120	0.48 /54/
	⊕	1	7.65	7.62
		2	3.47	3.41
			1.200	1.32
			0.710	1.21
			$<$ 0.120	0.82 /54/
Tetracen	⊖	1		4.90
		2		2.90
		3		14.58 /72/
	⊕	1		4.65
		2		2.85
		3		14.00 /72/
Rubren	⊖	1	3.79	4.34
		2	2.99	3.07
		4	0.560	0.59
		5	0.635	—
		6	0.560	0.59 /58/
	⊕	1	3.90	4.09 4.14
		2	2.31	2.45 3.32
		4	1.00	0.82 0.82
		5	1.00	— —
		6	1.00	0.82 0.82 /53/
Pyren	⊖	1		2.90
		2		13.53
		3		5.95 /66/
	⊕	1		3.32
		2		15.17
		3		5.97 /24/

Tab. 3 (fortgesetzt)

Verbindung	Ion	Pos.	$\|a_k\|$ MHz ESR, ENDOR vgl. Text	$\|a_k\|$ MHz ESR Literaturwerte
TPP	⊖	1	2.78	
		3	4.79	
		4	1.60	
		5	0.74	
		6	1.79	
	⊕	1	2.72	
		3	4.97	
		4	1.57	
		5	0.89	
		6	1.57	
PQP	⊖	1,3	4.46	4.12
		2	0.22	0.29
		3,1	3.81	4.12
		4	1.16	1.17
		5	5.45	5.88 /39/
PTP	⊖	1	2.74	2.68
		2	5.82	5.84
		3	1.46	1.58
		4	9.29	9.31 /35/

Tab. 3 (fortgesetzt)

die schon aus Molekülmodellen eine nur kleine Abweichung von der Planarität abgeschätzt werden kann ($\langle\Theta^2\rangle^{1/2} < 30^\circ$), zeigen die konventionelle Ordnung /73/

$$/a_{meta}/ < /a_{ortho}/ \leqslant /a_{para}/. \qquad (5)$$

Diese Reihenfolge wird von bekannten phenylsubstituierten Verbindungen unabhängig von der Art des Grundkörpers eingehalten /74-78/. Für die stark verdrillten Systeme 9-PA, DPA, Rubren, ist diese Reihenfolge jedoch vertauscht

$$/a_{para}/ \leqslant /a_{ortho}/ \leqslant /a_{meta}/. \qquad (6)$$

Für 9-PA und DPA ergibt sich dieser Befund teilweise aus der ESR-Simulation, für Rubren wurde er durch selektive Deuterierung entsprechender Molekülpositionen abgesichert. NMR-Untersuchungen von CALDER et.al. /79/ an phenylsubstituierten, Heterokerne enthaltenden, Dublettsystemen und ESR-Untersuchungen /80, 81/ an Dublettsystemen des Typs 9-Phenyl-Xanthyl zeigen das gleiche Ergebnis in Gl. (6) für die Beträge der HFS-Konstanten der Phenylprotonen, ebenso wird das positive Vorzeichen (vgl. Kap. II. 6.4.3) der HFS-Konstante für die Protonen in der meta-Position der Phenylringe festgestellt. Die Hetero-Kerne enthaltenden molekularen Systeme sind jedoch quantenmechanisch schwieriger zu beschreiben als reine Kohlenwasserstoffsysteme. Es soll daher in diesem Rahmen auf die Untersuchung solcher Verbindungen /82/ nicht näher eingegangen werden.

Neben den hier bestimmten HFS-Konstanten der Systeme aus der Klasse ϕA, sind in Tab. 3 zusätzlich die der Literatur entnommenen HFS-Konstanten für diese Systeme aufgeführt, diese wurden über ESR-Simulationen in Verbindung mit Rechnungen in reinen π-Elektronenmodellen gewonnen. Beim Vergleich der HFS-Konstanten ist festzustellen, daß für die Protonen in den meta-Positionen der Phenylringe keine Literaturwerte vorhanden sind. Ausgehend von den π-Elektronenrechnungen, die unabhängig von der Größe des Verdrillungswinkels der Phenylsubstituenten immer wieder die Reihenfolge in Gl. (5) für die HFS-Konstanten der Protonen im Phenylring ergeben,

wurden die HFS-Konstanten der meta-Protonen stets als verschwindend klein angenommen. Ein reines π-Elektronenmodell ist damit für die Deutung des Befundes in Gl. (6) nicht ausreichend.

Mit einer von POPLE /83/ kürzlich durchgeführten All-Valenzelektronen-SCF-Rechnung am einfachsten phenylsubstituierten Dublett-System, dem Benzyl, (vgl. Abb. 31) wurde die hier erstmals an reinen Kohlenwasserstoffsystemen beobachtete Umkehrung der Reihenfolge der HFS-Konstanten nach Gl. (6) für große Verdrillungswinkel des Phenylsubstituenten vorausgesagt. All-Valenz-Elektronenrechnungen dieser Art sind jedoch für die untersuchten Systeme (Rubren: $\approx$ 200 Valenzelektronen) hier nicht durchführbar. Bei der Anwendung des vergleichsweise einfachen Phenylhyperkonjugationsmodells /5/ auf diese Systeme, das den experimentellen Befund in Gl. (6) qualitativ wiedergibt, erhält man jedoch für die HFS-Konstante der Protonen in der meta-Position der Phenylringe einen um den Faktor zehn zu großen Wert.

Ausgehend von All-Valenzelektronen-SCF-Rechnungen an einigen einfachen, phenylsubstituierten, nichtplanaren Modellsystemen wird in Kap. III. 6.2. gezeigt, daß die HFS-Konstanten der Protonen in der meta-Position in einem vereinfachten HOFFMANschen HÜCKELmodell /129/ (Kap. III.6) vergleichsweise richtig wiedergegeben werden. Bei der Anwendung dieses Modells auf die hier untersuchten Systeme im Rahmen der Störungstheorie, erhält man in der richtigen Größenordnung die experimentell beobachtete HFS-Konstante für die meta-Phenylprotonen.

III. Theoretischer Teil

III. 1. Die Molekülorbital-(MO)Näherung

Die physikalischen Eigenschaften eines molekularen Systems lassen sich als Erwartungswerte und als Übergangsmatrixelemente hermitescher Operatoren über die Eigenzustände des Hamiltonoperators

$$\hat{H}_M = \hat{H}_E + \hat{H}_K + \hat{H}_W \qquad (7)$$

bestimmen. Dabei ist (in atomaren Einheiten) $\hat{H}_E$ der elektronische Anteil

$$\hat{H}_E = \hat{T}_E + \hat{V}_{EK} + \hat{V}_{EE} \qquad (8)$$

mit:

$\hat{T}_E = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla^2(i)$ kinetische Energie der Elektronen

$\hat{V}_{EK} = \sum_i V(i)$ Coulomb-W.W. Elektronen-Kerne

$\hat{V}_{EE} = \sum_{i,j}{}' \frac{1}{|\vec{r}(i)-\vec{r}(j)|}$ Elektron-Elektron Coulomb-W.W. .

$\hat{H}_K$ ist der $\hat{H}_E$ entsprechende Ortsoperator für die im Molekül vorhandenen Kerne, $\hat{H}_W$ beschreibt die übrigen Wechselwirkungen innerhalb des molekularen Systems, wie z. B. die Spin-Bahnkopplung und die Hyperfeinwechselwirkung und die Wechselwirkung mit äußeren Feldern.

Ausgangspunkt für die Bestimmung der Lösungen zu $\hat{H}_M$ ist der BORN-OPPENHEIMER-(BO)Ansatz /84, 28/. Das Ziel der MO-Verfahren besteht dann zunächst darin, die Eigenzustände zu H_E in einer Basis von Einteilchenfunktionen (Orbitalen) zu bestimmen. Die Schwierigkeit bei der Bestimmung der Eigenzustände zu (8) besteht darin, daß in $\hat{H}_E$ ein Zweiteilchenanteil $\hat{V}_{EE}$ enthalten ist, der die Koordinaten von je zwei Elektronen enthält. Dieser Energieanteil ist von der gleichen Größenordnung wie die der Einteilchenoperatoren, so daß die Bestimmung der Eigenzustände zu $\hat{H}_E$ im Rahmen einer Stö-

rungsrechnung endlicher Ordnung nicht in Frage kommen dürfte. Das von HARTREE und FOCK /85 - 87/ für Einzentrensysteme entwickelte SCF-(self-consistent-field)Verfahren, in dem der Zweiteilchenanteil näherungsweise durch ein effektives Einteilchenpotential ersetzt wird, wurde von ROOTHAAN /88, 89, 92/ in die Molekülphysik übernommen. Die Wellenfunktion für ein 2N-Elektronensystem im Singulett-Grundzustand wird als antisymmetrisches Produkt ${}^1\Phi$ von N "gepaarten" Einteilchenspinorbitalen φ_i in Form einer SLATER-Determinante /90/ angesetzt

$$
{}^1\Phi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(1) & \cdots & \varphi_N(1)\,\bar{\varphi}_N(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(2N) & \cdots & \bar{\varphi}_N(2N) \end{vmatrix} \tag{9}
$$

$$
:= |\,\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\cdots\cdots\,\bar{\varphi}_N(2N)\,|
$$

Die Einteilchenspinorbitale φ_i werden als Produkt von Orts- und Spin-Anteil angesetzt*

$$
\begin{aligned} \varphi_i(\underline{r},s) &= \varphi_i'(\underline{r})\cdot(\lambda\,|+\rangle + \mu\,|-\rangle) \\ \bar{\varphi}_i(\underline{r},s) &= \varphi_i'(\underline{r})\cdot(-\mu\,|+\rangle + \lambda\,|-\rangle) \end{aligned} \tag{10}
$$

mit $\lambda\lambda^* + \mu\mu^* = 1$. $|+\rangle, |-\rangle$ sind die Eigenzustände zum Einteilchenspinoperator $\hat{s}^2$ mit $s(s+1) = {}^3/4$ und zu einer Komponente $\hat{s}^z$ mit

$$
\begin{aligned} \hat{s}^z\,|+\rangle &= \tfrac{1}{2}\,|+\rangle \\ \hat{s}^z\,|-\rangle &= -\tfrac{1}{2}\,|-\rangle\,. \end{aligned} \tag{11}
$$

Da $\hat{H}_E$ nur Ortsoperatoren enthält, ist die Wahl der z-Achse frei, üblicherweise wird $\lambda = 1$ gesetzt. Es läßt sich zeigen, daß der Erwartungswert der Energie

$$
E = \langle {}^1\Phi\,|\,\hat{H}_E\,|\,{}^1\Phi\rangle \tag{12}
$$

---

* Es wird der nichtrelativistische Grenzfall angenommen /91/.

bei vorgegebener Kernverteilung über die Wellenfunktion $^1\Phi$ dann einen Extremwert annimmt, wenn die Einteilchenfunktionen φ_i die Lösungen des aus $\hat{H}_E$ konstruierten HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-(HFR)Operators $\hat{F}$

$$\hat{F}\varphi_i' = \sum_j^N e_{ij}\varphi_j' \qquad (13)$$

mit $\hat{F} = \hat{H}^c + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$ sind. Dabei bedeuten:

$\hat{H}^c = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) + V_{EK}(1)$ Einteilchen Hamiltonoperator in $\hat{H}_E$.

Die Pseudo-Einteilchen-Operatoren $\hat{J}$, $\hat{K}$ sind definiert als /88, 92/

$$\hat{J}_j(1)\varphi_i'(1) = \int d\tau(2)\,\varphi_j''^*(2)\varphi_j'(2)\frac{1}{|\underline{r}(1)-\underline{r}(2)|}\varphi_i'(1) \qquad (14)$$

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i'(1) = \int d\tau(2)\,\varphi_j''^*(2)\varphi_i'(2)\frac{1}{|\underline{r}(1)-\underline{r}(2)|}\varphi_j'(1) \qquad (15)$$

*

Die N gekoppelten Gleichungen (13) lassen sich über eine unitäre Transformation U der Einteilchenorbitale φ_i' untereinander mit

$$\sum_{i,j}\mu_{ki}^*\, e_{ij}\,\mu_{jl} = e^o_{kl}\,\delta_{kl} \qquad (16)$$

auf der rechten Seite von Gl. (13) entkoppeln. Für die transformierte Gesamtwellenfunktion $^1\Phi$ gilt

$$^1\Phi^u = {}^1\Phi\,\det^2(U) = {}^1\Phi, \qquad (17)$$

sie ist ebenso wie die Gesamtenergie E in Gl. (12) unter dieser Transformation invariant /93, 94/. Die so erhaltenen Einteilchenlösungsfunktionen $\varphi_i'^u$ werden als kanonische Lösungen des HFR-Operators (13) bezeichnet, sie transformieren sich nach den verschiedenen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe eines durch $\hat{H}_E$ beschriebenen molekularen Systems.

---

* Die Numerierung der Teilchen ist willkürlich.

Diese kanonischen Einteilchenfunktionen sind damit über das gesamte Kerngerüst delokalisiert.* Die Gesamtenergie in Gl. (12) kann dann als Summe der Orbitalenergien e^{o}_{ii} (Gl. (16)) und der Einelektronenenergien formuliert werden

$$E = \sum_{i} (e^{o}_{ii} + h_{ii}) \qquad (18)$$

mit

$$h_{ii} = \langle \varphi_i'^{\mu} | \hat{H}^{c} | \varphi_i'^{\mu} \rangle \qquad (19)$$

Für die Orbitalenergien gilt

$$e^{o}_{ii} = h_{ii} + \sum_{k} (J_{ik} - K_{ik}) \qquad (20)$$

dabei sind J_{ik}, K_{ik} die Matrixelemente der in den Gln.(14), (15) definierten Pseudoeinteilchenoperatoren. Nach KOOPMANS /95/ sind diese Orbitalenergien im Rahmen der HFR-Näherung vernünftige Approximationswerte für die an einem Molekül beobachtbaren Ionisationsenergien.

Bei der Berechnung von Molekülen in der Näherung (13) werden die $\varphi_i'^{\mu}$ als orthogonale, symmetriegerechte** Linearkombinationen

$$\varphi_i'^{\mu} = \sum_{\tau=1}^{m} c_{\tau}^{i} \chi_{\tau}^{k} \qquad m \geq 2N \qquad (21)$$

eines beschränkten Satzes $\{\chi_{\tau}^{k} \ldots \chi_{m}^{k'}\}$ von an den einzelnen Kernen k zentrierten Funktionen angesetzt. Die χ^{k} sind dabei wasserstoffähnliche Einelektroneneigenfunktionen, Gl. (21) wird deshalb als Linear Combination of Atomic Orbitals-(LCAO)Ansatz bezeichnet. Die χ_{τ}^{k}, $\chi_{m}^{k'}$ an verschiedenen Zentren sind dabei i. a. nicht orthogonal. Die Entwicklung

---

* Der Begriff "delokalisiert" wird in der phys. chem. Literatur häufig undefiniert benutzt.

** Diese Funktionen können durch gruppentheoretische Betrachtungen gefunden werden /96/.

von Gl. (13) nach Gl. (21) liefert m gekoppelte in den c_r^i Kubische Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten der Einteilchenorbitale. Die Einteilchenorbitale lassen sich dann über die iterative Lösung des in Matrixform (Dimension: m) übersichtlich darstellbaren allgemeinen Eigenwertproblems

$$\mathbb{F}\,\mathbb{C} = \mathbb{S}\,\mathbb{C}\,\mathbb{E} \tag{22}$$

bestimmen. Dabei ist $\mathbb{C}$ die Matrix, gebildet aus den Entwicklungskoeffizienten c_r^i der m Einteilchenorbitale in Gl. (21), aufgefaßt als Spaltenvektoren. Die übrigen Matrixelemente sind

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{t,u} P_{tu}\left\{(rs\|tu) - \frac{1}{2}(rt\|su)\right\} \tag{22.1}$$

mit der üblichen Notation /98/ für die Matrixelemente der Pseudo-Einteilchenoperatoren $\hat{J}$, $\hat{K}$ über die Basis $\{\chi_r\}$,

$$h_{rs} = \langle \chi_r | \hat{H}^c | \chi_s \rangle \tag{22.2}$$

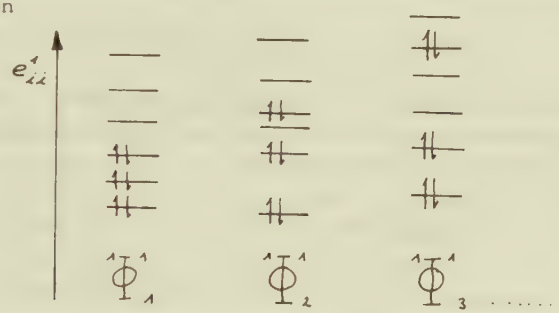
$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle \tag{22.3}$$

$$P_{tu} = 2 \sum_i^N c_t^i c_u^{i*} \tag{22.4}$$

$$E_{rs} = e^o_{rs}\,\delta_{rs}\,. \tag{22.5}$$

Die Elemente der Dichtematrix P_{tu} werden gebildet aus den Entwicklungskoeffizienten der N besetzten MOs $\varphi_i^{'u}$. Problematisch bei der Lösung von Gl. (22) ist deshalb, daß schon bei dem häufig verwendeten Satz $\{\chi_r\}$ von nur m = 2N Basisfunktionen $\binom{2N}{N}$ Eigenwertprobleme der Art (22) gelöst werden müssen, wenn sichergestellt werden soll, daß die Gesamtenergie E in Gl. (12) im Rahmen der HFR-Näherung der Energie des Singulett-Grundzustandes des durch $\hat{H}_E$ beschriebenen Systems entspricht. Für kleinere Systeme hoher Symmetrie, bei denen die Anzahl der verschiedenen irreduziblen Darstel-

lungen der Molekülpunktgruppe vergleichbar mit der Dimension der Basis $\{\chi_r\}$ ist, läßt sich die Besetzung der Einteilchenorbitale und damit die Matrix $\bar{f}$ des HFR-Operators, der die Grundzustandsenergie E liefert, mit einiger Sicherheit voraussagen. Für größere Moleküle werden zunächst die Gesamtenergien der $\binom{2N}{N}$ möglichen Startwellenfunktionen ${}^1\Phi_r^{Start}$ in einem ersten Iterationsschritt berechnet. Die so erhaltenen Funktionen ${}^1\Phi_r^1$ lassen sich dann in Form von Konfigurationen besetzter und unbesetzter Einteilchenorbitale, geordnet nach der Gesamtenergie, folgendermaßen darstellen



Da die Konfiguration, bei der die Leiter der besetzten Orbitale nicht von unbesetzten (virtuellen) Orbitalen /98/ durchbrochen ist, dem Aufbauprinzip entspricht und im allgemeinen die kleinste Gesamtenergie liefert, wird der Iterationsprozeß in Gl. (22) mit ${}^1\Phi_1^1$ weitergeführt. Die daraus erhaltene Lösungskonfiguration ${}^1\Phi^\circ$ ist dann die beste - im Sinne der HFR-Näherung - Eindeterminantenkonfiguration als Näherung zur Grundzustandswellenfunktion ${}^1\Psi$ des molekularen Systems. ${}^1\Psi$ kann dann noch im Rahmen der bei größeren Systemen extrem aufwendigen Konfigurationsüberlagerung (Configuration Interaction, CI) /99/ durch Diagonalisierung von $\hat{H}_E$ in der Basis $\{{}^1\Phi_r^\circ\}$ aller Lösungskonfigurationen weiter approximiert werden.

• Unter diesen Konfigurationen sind auch solche enthalten, bei denen mehrere Einteilchenorbitale nur einfach besetzt sind /99/.

Unter Umgehung der vollständigen CI-Methode wird für die hier interessierenden Dublettsysteme die Startkonfiguration aus mehreren doppelt besetzten und einem einfach besetzten Orbital aufgebaut, wobei dann bei Durchführung des Iterationsverfahrens die Koeffizienten der Orbitale mit verschiedenen Spineigenfunktionen $|+\rangle$, $|-\rangle$ teilweise unabhängig voneinander variiert werden (Different Orbitals for Different Spins, DODS-Verfahren)* /100, 101/

$$\Phi_i^+ = \Phi_i'^+ \cdot |+\rangle = \Big(\sum_{\tau=1}^{m} c_\tau^{i+} \chi_\tau\Big) \cdot |+\rangle \qquad (23)$$

$$\Phi_i^- = \Phi_i'^- \cdot |-\rangle = \Big(\sum_{\tau=1}^{m} c_\tau^{i-} \chi_\tau\Big) \cdot |-\rangle \,.$$

Die Entwicklung von Gl. (12) nach Gl. (23) führt über den Variationsansatz zu zwei verkoppelten HFR-Gleichungen der Art (22) mit den Matrixelementen

$$F_{rs}^+ = h_{rs} + \sum_{t\mu}\{P_{t\mu}(rs\|t\mu) - P_{t\mu}^+(rt\|s\mu)\}$$
$$F_{rs}^- = h_{rs} + \sum_{t\mu}\{P_{t\mu}(rs\|t\mu) - P_{t\mu}^-(rt\|s\mu)\} \qquad (24)$$

Dabei ist jetzt (vgl. Gl. (22.4)

$$P_{t\mu} = P_{t\mu}^+ + P_{t\mu}^- = \sum_{i}^{N+1} c_t^{i+} c_\mu^{i+*} + \sum_{i}^{N} c_t^{i-} c_\mu^{i-*} \,. \qquad (24.1)$$

$$S_{t\mu} = P_{t\mu}^+ - P_{t\mu}^- \qquad (24.2)$$

wird als Spindichtematrix bezeichnet /102/.

---

* Dieses Verfahren wird auch als (Unrestricted-HFR) UHFR-Verfahren bezeichnet, da eine Einschränkung, nämlich daß je zwei Elektronen mit antiparallem Spin das gleiche Orbital besetzen, wegfällt. Die Äquivalenz des DODS-Verfahrens mit einer CI-Rechnung wurde von McLACHLAN untersucht /128/.

** Die aus Gl. (24) erhaltenen Orbitalenergien e^{o+}_{ii}, e^{o-}_{ii} sind physikalisch nicht mehr interpretierbar.

Die Dublett-Grundzustandskonfiguration

$$ {}^2\underline{\Phi} = / \varphi_1^+(1)\ \varphi_1^-(2) \ldots\ \varphi_N^-(2N)\ \varphi_{N+1}^+(2N+1) / \qquad (25) $$

erfüllt im allgemeinen nicht die geforderte Spinsymmetrie /90/

$$ \hat{S}^2\, {}^2\underline{\Phi} \neq 3/4\ {}^2\underline{\Phi} \quad \text{mit} \quad \hat{\underline{S}} = \sum_i^{2N+1} \hat{\underline{s}}(i) . \qquad (26) $$

Sie ist nur noch Eigenfunktion zu $\hat{S}^z$ mit

$$ \hat{S}^z\, {}^2\underline{\Phi} = 1/2\ {}^2\underline{\Phi} . \qquad (27) $$

Da für die hier interessierenden Kohlenwasserstoff-Dublettsysteme die Abweichungen von S^2 von $^3/_4$ klein sind, soll auf die Konstruktion von Spinkorrekten DODS-Konfigurationen ${}^2\underline{\Phi}$ nicht näher eingegangen werden /103, 94/. Die hier benutzten semiempirischen HFR-Verfahren unterscheiden sich von den rein theoretischen ab initio-Verfahren durch die Wahl der sogenannten Minimalbasis $\{\chi_1 \ldots \chi_m\}$ mit m = 2N, 2N+1 und dadurch, daß die Matrixelemente von $\hat{F}$ größtenteils in Form empirischer, an Observable angepaßter Parameter vorgegeben werden.

III. 2. HFS und g-Faktor in der MO-Näherung

Die durch den Operator $\hat{H}_W$ in Gl. (7) beschriebenen weiteren molekülinternen Wechselwirkungen und die Wechselwirkungen mit äußeren Feldern sind energiemäßig klein, verglichen mit den elektronischen Anteilen in $\hat{H}_E$. Bei bekannten Näherungslösungen ${}^2\underline{\Phi}$ zu $\hat{H}_E$ ist daher die weitere Approximation der Wellenfunktion ${}^2\underline{\Psi}$ zu H_M im Rahmen der verallgemeinerten Störungstheorie gerechtfertigt /104/.• Dazu wird ${}^2\underline{\Phi}$ mit

---

• Die in Kap. III.1 konstruierte Funktion ${}^2\underline{\Phi}$ mit $\hat{S}^z\, {}^2\underline{\Phi} = \frac{1}{2}\, {}^2\underline{\Phi} : = {}^2\underline{\Phi}^+$ ist nicht die vollständige Näherungslösung, die beiden bezüglich $\hat{H}_E$ spinentarteten Lösungen ${}^2\underline{\Phi}^+$, ${}^2\underline{\Phi}^-$ (vgl. Gl. (10)) werden als nicht raumentartet vorausgesetzt, die Spinentartung wird durch Anlegen eines äußeren Feldes B_o^z als aufgehoben angenommen.

der Basis der Kernwellenfunktionen $\{\omega^k(\underline{r},I)\}$ der im Molekül vorhandenen Kerne in Form symmetrischer Produkte erweitert. Von den durch $\hat{H}_W$ beschriebenen, molekülinternen Anteilen enthält die Entwicklung der Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Momente der Elektronen mit denen der Kerne als isotropen Anteil die FERMIkontakt-Wechselwirkung.• Sie läßt sich nach Integration über den Ortsanteil der Kernwellenfunktionen /106/ darstellen als

$$\hat{H}_F = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_e \mu_I \sum_{i,k}^{2N+1,K} g_k \hat{\underline{s}}(i) \hat{\underline{I}}(k) \cdot \delta(\underline{r}(i) - \underline{R}(k)) \qquad (28)$$

dabei ist $\underline{R}(k)$ der feste Ortsvektor des kten Kernes in der BO-Näherung /84/. Da ${}^2\Phi$ aus Produkten von Orts- und Spin-Funktionen der i-Elektronen aufgebaut ist, kann bei der Berechnung des Erwartungswertes von $\hat{H}_F$ in erster Ordnung der Störungstheorie

$$\left\langle {}^2\Phi \cdot \prod_k \vartheta^{(k)} \middle| \hat{H}_F \middle| {}^2\Phi \prod_k \vartheta^{(k)} \right\rangle \qquad (29)$$

die Ortsintegration über die Elektronenkoordinaten durchgeführt werden. $\hat{H}_F$ läßt sich dann in der Basis von Produktfunktionen, gebildet nur aus den Kernspineigenfunktionen $\vartheta^{(k)}$ und den beiden Spineigenfunktionen zu $\hat{\underline{s}}$ (vgl. Gl.26)), darstellen

$$\hat{H}_F' = h \sum_k^K a_k \hat{\underline{S}} \hat{\underline{I}}_k \qquad (30)$$

mit

$$a_k = \frac{8\pi}{3h} g_e \mu_e g_k \mu_I \left\langle {}^2\Phi \middle| \sum_i^{2N+1} 2\hat{s}^z(i)\, \delta(\underline{r}(i) - \underline{R}(k)) \middle| {}^2\Phi \right\rangle . \qquad (31)$$

Mit den phänomenologischen HFS-Konstanten in Gl. (1) kann so die Güte der Näherungsfunktion ${}^2\Phi$ lokal geprüft werden. Die magnetischen Momente der Kerne können als Testdipole angesehen werden, mit denen die Verteilung der "ungepaarten"

• Eine ausführliche Diskussion der Wechselwirkungen in $\hat{H}_W$ wurde von Mc WEENY durchgeführt /105/.

Elektronenspins an den Orten $\underline{R}(k)$ abgefragt wird. Für a_k ergibt sich in der LCAO-Näherung (Gln. (24.2), 22.4))

$$\left\langle {}^2\underline{\Phi} \left| \sum_i 2\hat{s}^z(i)\,\delta(\underline{r}(i)-\underline{R}(k)) \right| {}^2\underline{\Phi} \right\rangle = \sum_{r(k)} \varrho_{rr} \left| \chi_r^k(0) \right|^2 , \qquad (32)$$

wenn näherungsweise in der Spindichtematrix nur die Beiträge der am Zentrum k vorhandenen Basisfunktionen von $\{\chi_r^k\}$ berücksichtigt werden.* Da sich die Eigenfunktionen ${}^2\underline{\Phi}$ zu $\hat{H}_E$ bei Anlegen eines äußeren Feldes im Ortsanteil ändern, ergeben sich in zweiter Ordnung der Störungsrechnung weitere isotrope Anteile zu a_k im Spinhamiltonoperator (Gl. (1)). Diese Beiträge resultieren aus Mischtermen in den Matrixelementen der Elektronen-Spin-Bahnkopplung und der Kopplung der Kernmomente an das durch das äußere Feld induzierte Elektronen-Bahnmoment /107/. Für reine Kohlenwasserstoff-Dublettsysteme können diese Beiträge jedoch wegen der kleinen Kernladungen der einzelnen Zentren vernachlässigt werden.

Der in Gl. (1) angegebene phänomenologische g-Faktor setzt sich zusammen aus

$$g = g_e + \tfrac{1}{3}\,\text{Spur}\{G\} \qquad (33)$$

mit $g_e = 2.002319$ dem g-Faktor eines freien Elektrons. Der symmetrische Tensor zweiter Stufe G ist eine charakteristische Konstante des freien Dublettsystems. Die Vorschrift zur Berechnung der Kartesischen Komponenten $g^{\alpha\beta}$ von G im Rahmen der Störungsrechnung für ein Mehrzentrensystem im Dublett-Grundzustand ${}^2\underline{\Phi}_o$ wurde von STONE /70/ angegeben:

$$g^{\alpha\beta} = \frac{2m}{\hbar^2} \left\langle {}^2\underline{\Phi}_o \left| \sum_k \left(r_k^2 \cdot \delta_{\alpha\beta} - r_k^\alpha r_k^\beta \right) \xi_k(r_k) \right| {}^2\underline{\Phi}_o \right\rangle \qquad (34)$$

$$+ 2 \sum_{m \neq o} \frac{1}{E_o - E_m} \left\langle {}^2\underline{\Phi}_o \left| \hat{l}_k^\alpha \right| {}^2\underline{\Phi}_m \right\rangle \left\langle {}^2\underline{\Phi}_m \left| \xi_k(r_k) \hat{l}_k^\beta \right| {}^2\underline{\Phi}_o \right\rangle ,$$

---

* Wie Rechnungen zeigen, ist die Näherung in Gl. (22) zulässig /125/.

$^2\Phi_0, {}^n\Phi_m$ Gesamtwellenfunktion des Grundzustandes und angeregter Zustände

E_0, E_m Gesamtenergien zu $\hat{H}_E$ der entsprechenden Zustände

$\hbar \hat{\underline{l}}_k$ Drehimpulsoperator bezüglich des Zentrums k

$\xi_k(r_k)$ Spin-Bahnkopplungsparameter des Zentrums k

r_k^α Komponenten der Ortsvektoren gezählt vom Zentrum K.

Gl. (34) ist korrekt in zweiter Ordnung* im Sinne der Störungsrechnung unter der Annahme, daß die Molekülzustände $^2\Phi_0$ und $^2\Phi_n$ durch SLATER-Determinanten der Art (Gl. (9))

$$| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \cdots \bar{\Phi}_N \bar{\Phi}_{N+1} (2N+1) | \tag{35}$$

hinreichend gut beschrieben werden, und daß die berechneten Energien vernünftige Näherungswerte für die Gesamtenergien der Molekülzustände darstellen.** Dabei sind aus $\hat{H}_W$ /105/ nur die Einteilchen Spin-Bahnwechselwirkung

$$\sim \hat{\underline{l}}_k(i) \cdot \hat{\underline{s}}(i) \tag{36}$$

und ein Teil der in $\hat{H}_E$ beim Anlegen des äußeren Feldes $\underline{B}_0$ auftretenden Zusatzwechselwirkungen

($\hat{H}_E \rightarrow \hat{H}_E(\underline{A})$, $\underline{A}$: Vektorpotential des äußeren Feldes $\underline{B}_0$)

berücksichtigt. Der Beitrag zum g-Faktor, verursacht durch die Spin-Bahnwechselwirkung der Elektronen untereinander /105/, wurde für einige planare Kohlenwasserstoff-Dublettsysteme von HALL und HARDISON /108/ berechnet. Er ist um

---

* Da $^2\Phi_0$ als nicht raumentartet vorausgesetzt wurde, verschwinden in erster Ordnung alle Matrixelemente der Art $\langle {}^2\Phi_0 | \hat{l}_k^\alpha | {}^2\Phi_0 \rangle$.

** Der Ansatz (34) kann auf DODS-Funktionen (vgl. Kap. III.1) erweitert werden. Mit dem erweiterten Ansatz wurden kürzlich von MORIKAWA et.al. /116/ Rechnungen an 3-Zentren-Dublettsystemen durchgeführt. Für größere Systeme ist eine solche Rechnung hier nicht durchführbar.

eine Größenordnung kleiner als die an diesen Systemen beobachteten Verschiebungen Δg der g-Faktoren gegenüber g_e und kann daher gegenüber dem Beitrag aus Gl. (34) vernachlässigt werden. Die von STONE postulierte Invarianz von Gl. (34) gegenüber der Wahl des Nullpunktes des Vektorpotentials $\underline{A}$ wurde später von CASSELMAN und MARKHAM /110/ nachgewiesen.

Bei der Anwendung von Gl. (34) zur Berechnung des g-Faktors eines Wasserstoffatoms im Grundzustand, ist nur der erste, diamagnetische Term /111/ zu berücksichtigen. Es zeigt sich, daß Übereinstimmung mit dem von BREIT /112/ berechneten Wert nur dann erreicht wird, wenn ein weiterer Anteil des relativistischen Hamiltonoperators für ein Elektron im Feld $\underline{B}_o$ zu Gl. (34) hinzugefügt wird /113/. Dieser Anteil, er ist von gleicher Ordnung in v^2/c^2 wie die Spin-Bahnwechselwirkung /114/, wird von ATKINS und JAMIESON /115/ als Impulsabhängigkeit des BOHRschen Magnetons bezeichnet. Er liefert einen weiteren auch isotropen Anteil zu g — in der Näherung nach Gl. (35) — der Form

$$-\frac{1}{m c^2}\left\langle \Phi_{N+1} \middle| \hat{P}^2 \middle| \Phi_{N+1} \right\rangle . \qquad (37)$$

Für ein Elektron in Kohlenstoff 2p-Bahn liegen beide diamagnetische, isotrope Anteile betragsmäßig bei $\approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ /115/, also durchaus in der Größenordnung der an Kohlenwasserstoff-Dublettsystemen beobachtbaren g-Faktorverschiebungen Δg (vgl. Kap.II.5., Tab.2). Wegen des unterschiedlichen Vorzeichens ist ihre Summe jedoch gegenüber dem paramagnetischen, zweiten Term in Gl. (34) zu vernachlässigen. Da in Gl. (34) nur Einteilchenoperatoren auftreten, brauchen bei ihrer Auswertung nur zwei Typen von einfach angeregten Zuständen berücksichtigt zu werden. Selbst mit dieser Reduktion ist jedoch die Berechnung von g im Rahmen des HFR-Verfahrens mit einer Wellenfunktion des Typs (35) so aufwendig, daß bis jetzt für Dublettsysteme der Größe von Benzol (6 Zentren) keine Rechnungen durchgeführt wurden.

III. 3. CNDO-, INDO-Verfahren

Den von POPLE, SEGAL, SANTRY, BEVERIDGE und DOBOSH /117-121/ entwickelten, traktablen Näherungen der vollen HFR-Gleichungen für ein Vielzentrensystem liegen folgende Parametrisierungen zu Grunde:

CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap).
Als Einteilchenbasis $\{\chi_r^k\}$ für den LCAO-Ansatz (Gl. (21) der MOs werden für ein reines Kohlenwasserstoff-System SLATER-Orbitale (STOs) verwendet: pro Kohlenstoffzentrum die STOs zur Hauptquantenzahl $n = 2$, pro Wasserstoffzentrum das STO zu $n = 1$. Die drei Funktionen zu $n = 2$, $l = 1$ werden als reelle Linearkombinationen der Drehimpulseigenfunktionen gewählt. $\{\chi_r^k\}$ bildet damit einen minimalen Valenzbasissatz, da explizit nur die Bindungselektronen des Kohlenstoffs berücksichtigt werden. Die C1s-Elektronen werden implizit durch die Wahl einer effektiven Kohlenstoffkernladung berücksichtigt.* Es wird der ZDO-Ansatz (Zero Differential Overlap) /122/ für die Basisfunktionen verwendet

$$\chi_r^{k*}\chi_{r'}^{k'}d\tau = \chi_r^{k*}\chi_{r''}^{k'}d\tau = 0 \quad , \quad \forall \chi_r^k, \chi_{r'}^{k'} \in \{\chi_r^k\} \; . \tag{38}$$

Daraus folgt für die Überlappungsmatrix in Gl. (22)

$$S = 1 \; . \tag{39}$$

Zusätzlich wird damit die Anzahl der (maximal Vierzentren) Zweiteilchenintegrale in Gl. (22.1) drastisch reduziert. Die übrig bleibenden Zwei- und Ein-Zentrenintegrale über die Basis $\{\chi_r^k\}$ werden berechnet. Die in dieser Parametrisierung noch vorhandenen Integrale vom Austauschtyp sind mit den Coulombintegralen identisch. Die Nichtdiagonalelemente von $\hat{H}^c$ in Gl. (22.2) werden, dem MULLIKEN-Ansatz /124/

---

* Ergebnisse der ESCA-Spektroskopie /123/ bestätigen die Zulässigkeit dieses Ansatzes insofern, als die beobachteten Verschiebungen der Ionisationspotentiale der C1s-Elektronen in einem Molekül gegenüber einem freien Kohlenstoffatom in einem rein elektrostatischen Modell gedeutet werden können.

folgend, empirisch mit einem frei gewählten Bindungsparameter β_{rs} angesetzt zu

$$h_{rs} = \beta_{rs} \langle \chi_r^k / \chi_s^{k'} \rangle \qquad (40)$$

für h_{rs} damit also der ZDO-Ansatz nicht verwendet. Für die Diagonalelemente von $\hat{H}^c$

$$h_{rr}^k = W_{rr}^k + \sum_{k'} \langle \chi_r^k / V^{k'} / \chi_r^k \rangle \qquad (41)$$

wird das Einzentren-Matrixelement W_{rr}^k empirisch mit den experimentellen Energien geeigneter Einzelatomzustände korreliert.• Die Matrixelemente, verursacht durch die Kerne an den anderen Zentren k' werden berechnet. Die physikalisch zu fordernde Invarianz der in diesem Verfahren berechneten Gesamtenergie eines molekularen Systems gegenüber linearer Transformationen der Basisorbitale an einem Zentrum untereinander, wird durch zusätzliche Annahmen bei der Berechnung der Zweiteilchenmatrixelemente und der Wahl des Bindungsparameters β_{rs} erreicht /117/. Die Startkonfiguration $^2\Phi^{\text{Start}}$ zum HFR-Operator (vgl. Kap. II.1.) wird aus Einteilchenfunktionen $\varphi_i'^{\,u}$ aufgebaut, die in dem empirischen EXTH-Modell (vgl. Kap. III.3.1) berechnet werden. Wegen der Vernachlässigung der Einzentren-Austauschmatrixelemente (Gl. (38)), ist dieses Verfahren nicht in der Lage, die an planaren π-Radikalen beobachtbare Protonen-HFS unter Auswertung von Gl. (32) zu erklären. Für die Elemente der Spindichtematrix gilt in dieser Näherung aus Symmetriegründen ϱ_{kk} (H1s) = 0. Ungepaarte Elektronendichte ist nur in den unter Spiegelung an der Molekülebene ungerade transformierenden C2p STOs vorhanden.••

• Es existieren zwei Versionen des CNDO-Verfahrens, die sich in dem Ansatz für die W_{rr}^k unterscheiden. Gerechnet wurde mit der CNDO-2 Version /109/.

•• Diese Aussage gilt nur für ein streng eben angenommenes π-Radikal. Bei Berücksichtigung der Molekülschwingungen ergibt sich im CNDO-Verfahren unter Hinzunahme der Beiträge zur FERMI-Kontaktwechselwirkung aller Basisfunktionen in Gl. (32) eine Protonen-HFS, die jedoch um mehr als eine Größenordnung kleiner ist als die experimentellen Werte und zusätzlich nicht das richtige Vorzeichen hat /71/.

In dem von den gleichen Parametrisierungen ausgehenden INDO-(Intermediate Neglect of Differential Overlap)Verfahren werden in der π-Matrix die Zweiteilchen-Integrale vom Austauschtyp über alle STOs an einem Zentrum berücksichtigt. Diese Näherung ist ausreichend, um die Protonen-HFS auch von planaren π-Dublettsystemen zu reproduzieren. Die HFS-Konstanten von Protonen ergeben sich nach Gl. (32) aus den Diagonalelementen der Spindichtematrix für die H1s - STOs, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeitsdichte der verwendeten STOs am Kernort

$$a_k = \frac{8\pi}{3h} g_e \mu_e g_k \mu_I \cdot \varrho_{kk} \cdot |\chi^k_{1s}(0)|^2 = Q_{1s} \varrho_{kk} . \qquad (42)$$

Der Proportionalitätsfaktor Q_{1s} wurde von POPLE et.al. /125/ über die Anpassung an experimentell bekannte Protonen-HFS-Konstanten einer Reihe von Kohlenwasserstoff-Dublettsystemen bestimmt. Der so erhaltene Wert von Q_{1s} = 1513 MHz steht dabei in guter Übereinstimmung mit der Singulett-Triplett-Übergangsfrequenz des freien Wasserstoffatoms V = 1420 MHz /126/. Für planare Systeme wurde von POPLE weiterhin gezeigt, daß in der INDO-Näherung ein linearer Zusammenhang besteht zwischen der Spindichte im H1s-Orbital des Protons am Zentrum k und der Spindichte im π-$2p^z$-Orbital des Kohlenstoffzentrums k',an das im chemischen Sinne das Proton k gebunden ist /125/

$$\varrho_{kk}(H1s) = -0.0429\, \varrho_{k'k'}(2p^z) . \qquad (43)$$

Dieser Zusammenhang wurde erheblich früher von Mc CONNELL und CHESTNUT /127/ formuliert, wobei das negative Vorzeichen des Proportionalitätsfaktors richtig erkannt wurde. Aus Gl. (43) ergibt sich so für planare Systeme

$$a_k = Q^\pi \varrho^\pi_{k'k'} \qquad (44)$$

mit Q = -61.7 MHz. Die im Rahmen der rein empirischen HÜCKEL- bzw. Mc LACHLAN-π-Elektronenmodelle /128/ über Anpassung an das Experiment erhaltenen Q^π-Faktoren sind /2/

$$Q^{\pi}_{\text{HÜCKEL}} = -84 \text{ MHz}$$
$$Q^{\pi}_{\text{McLACH.}} = -64.5 \text{ MHz} \,. \qquad (45)$$

III. 3.1. EXTH-Modell

Die Startkonfigurationen $^2\Phi^{\text{Start}}$, die den HFR-Operator (Gln. (22.1), (24) definieren, werden im CNDO- bzw. INDO-Verfahren nach dem von HOFFMANN /129/ vorgeschlagenen empirischen Extended Hückel-Modell berechnet. In diesem Modell wird der gleiche minimale Valenzbasissatz $\{\chi_r\}$ wie in den oben beschriebenen HFR-Verfahren verwendet. Der im einfachen π-Elektronen HÜCKEL-Modell benutzte Basissatz von $C2_{pz}$ STOs (z-Achse senkrecht auf der Molekülebene) wird also um die $C2_{px}$-, $C2_{py}$-, C2s-, H1s-Funktionen erweitert. Die Matrixelemente des zu lösenden effektiven Einteilchen-Hamiltonoperators

$$H^{\text{eff}}\, C = S\, C\, E \qquad (46)$$

werden als empirische Größen angesetzt,

$$H^{\text{eff.}}_{rr} = \alpha_{rr}$$
$$H^{\text{eff.}}_{rs} = \tfrac{1}{2} k \,(\alpha_{rr} + \alpha_{ss}) \langle \chi_r | \chi_s \rangle \qquad (47)$$

wobei die α_{rr}, ähnlich wie im CNDO-Verfahren, den Ionisationspotentialen von Einzelatomen gleichgesetzt werden. Der Bindungsparameter k in Gl. (47) wurde von HOFFMANN zu k = 1.75 angegeben /129/. Dieses Modell hat die typischen Mängel eines jeden "unabhängigen Teilchenmodells", in dem explizit keine Elektronenkorrelation berücksichtigt wird. Die Gesamtenergie E ist gleich der Summe der mit den Besetzungszahlen gewichteten Orbitalenergien e_i der MOs φ_i •

• Die durch Diagonalisierung von Gl. (46) erhaltenen MOs transformieren sich nach den verschieden irreduziblen Darstellungen der Molekülpunktgruppe, sie sind über das gesamte Kerngerüst delokalisiert. Auf den Index u wird deshalb im weiteren verzichtet (vgl. Gl. 21)).

(vgl. dazu Gl. (18)), damit werden die elektronischen Energien des ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustandes gleich vorausgesagt, und die Elemente der Spindichtematrix für ein Dublettsystem sind immer positiv. Dieses Modell reicht jedoch aus, um die Gleichgewichtskonfiguration kleinerer molekularer Systeme vorauszusagen /129/. Das EXTH-Modell ist ebenso wie das CNDO- oder INDO-Verfahren auf Moleküle beliebiger Geometrie anwendbar, für ein planares System blockt die Matrix des effektiven Hamiltonoperators in zwei völlig unabhängige Teilmatrizen für das π - und σ -System des untersuchten Moleküls. Der effektive Hamiltonoperator des π -Systems unterscheidet sich dabei von dem effektiven Hamiltonoperator des einfachen π -Elektronen-HÜCKELmodells (HMO)

$$H^{eff} C = \mathbb{1} C E \tag{48}$$

$$H^{eff}_{rr} = \alpha_o$$

$$H^{eff}_{rs} = \beta_o \qquad \text{für r, s benachbart} \tag{49}$$

nur durch die Berücksichtigung der Nichtorthogonalität der $C2p^z$ Basisfunktionen und dadurch, daß auch Matrixelemente H^{eff}_{rs} zwischen nicht direkt benachbarten Zentren berücksichtigt werden. Da im HMO-Modell nur noch die beiden Parameter α_o, β_o auftreten, reduziert sich die Lösung von Gl. (48) auf die Diagonalisierung des topologischen Eigenwertproblems

$$\mathbb{T} C = C \Lambda \tag{50}$$

mit

$$T_{rs} = \begin{cases} 1 & \text{r, s benachbart} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Die Orbitalenergien e_i ergeben sich aus den Elementen der Energieparameter-Matrix

$$e_i = \alpha_o + \lambda_i \beta_o . \tag{51}$$

Mit dem einfachen Ansatz in Gl. (50) können die niederenergetischen π-Elektronen Absorptions- und Photoelektronen-Spektren sowie die Red-ox-Potentiale (vgl. Kap. II.5.) von planaren Kohlenwasserstoffsystemen durch Parametrisierung von α_o und β_o gedeutet werden. Die HFS-Konstanten der entsprechenden Dublettsysteme lassen sich im gleichen Modell unter Verwendung von Gl. (45) vergleichbar gut wie im INDO-Verfahren oder im McLACHLAN-Modell, in dem, ausgehend von HMO-Orbitalen, der erste Iterationsschritt einer SCF-Näherung approximiert wird, reproduzieren /128, 2/.

III. 4. STONEsches g-Faktormodell

Die Auswertung des paramagnetischen Anteils zum G-Tensor in Gl. (34) läßt sich dann erheblich vereinfachen, wenn die benötigten Gesamtwellenfunktionen und die zugehörigen Zustandsenergien durch die Lösungen eines effektiven Einteilchenhamiltonoperators wie in Gln. (46), (48) sinnvoll approximiert werden können. Die Matrixelemente in Gl. (34) über die Konfigurationen ${}^2\bar{\Phi}_o$, ${}^2\bar{\Phi}_n$ lassen sich nach den SLATERschen Regeln reduzieren auf Matrixelemente zwischen dem in der Grundzustandskonfiguration einfach besetzten MO φ_o und allen anderen leeren und doppelt besetzten Orbitalen φ_n /130/. Die Energiedifferenzen $E_o - E_n$ der Konfigurationen ${}^2\bar{\Phi}_o$, ${}^2\bar{\Phi}_n$ entsprechen in dieser Näherung den Differenzen der Orbitalenergien $e_o - e_n$ der entsprechenden MOs. Mit dem LCAO-Ansatz für die Molekülorbitale φ_i (Gl. (21)) lassen sich die Matrixelemente in Gl. (34) der Art

$$\langle \varphi_o | \hat{\ell}_k^\alpha | \varphi_n \rangle, \quad \langle \varphi_o | f_k(r_k) \cdot \hat{\ell}_k^\alpha | \varphi_n \rangle \tag{52}$$

in je drei verschiedene Matrixelemente über die Basisfunktionen aus $\{\chi_r^k\}$ zerlegen

$$\langle \chi_r^k | \hat{\ell}_k^\alpha | \chi_{r''}^{k''} \rangle, \quad \langle \chi_r^k | f_{k'}(r_{k'}) \cdot \hat{\ell}_{k'}^\alpha | \chi_{r''}^{k''} \rangle. \tag{53}$$

Die Einzentren-Matrixelemente k = k' = k" lassen sich leicht angeben, da die Basisfunktionen als Eigenfunktionen zu l = 0,1 angesetzt wurden. Die von METZ /131/ durchgeführten Rechnungen für die Zweizentren-Matrixelemente des Spin-Bahn-operators in Gl. (53) zeigen, daß bei dem Bindungsabstand benachbarter Zentren von ≈ 1.4 Å diese Beiträge nur noch 5 % der Einzentren-Anteile betragen und deshalb bei der Berechnung des g-Faktors vernachlässigt werden können. Berücksichtigt man die Kernabschirmung der C-Zentren durch die C1s-Elektronen in Form eines effektiven Spin-Bahnkopplungsparameters ξ^{eff}, ergibt sich für reine Kohlenwasserstoff-Dublettsysteme aus Gl. (34)

$$g^{\alpha\beta} = 2\xi^{eff} \sum{}' \frac{1}{\varepsilon_o - \varepsilon_n} c_m^{k_o} c_{m'}^{k_n} c_{m''}^{k'_n} c_{m'''}^{k'_o} \times \qquad (54)$$

$$\langle \chi_m^k | \hat{l}_k^\alpha | \chi_{m'}^k \rangle \cdot \langle \chi_{m''}^{k'} | \hat{l}_{k'}^\beta | \chi_{m'''}^{k'} \rangle$$

Dabei wird summiert über alle MOs φ_n mit $n \neq o$, über die Zentren k, k' und über die Koeffizienten der verschiedenen Basisorbitale m, m', m", m"' an den einzelnen Zentren k, k'. Gl. (54) wird durch neuere g-Faktoruntersuchungen von GRUNDER et.al. /132/ an mit Heteratomen substituierten Kohlenwasserstoffen bestätigt. Ein Bromkern mit dem vergleichsweise großen Spin-Bahnkopplungsparameter $\xi_{Br} \approx 100\ \xi_C$ /133/ in einer Kohlenwasserstoffverbindung kann als "lokale g-Faktorsonde" aufgefaßt werden, vorausgesetzt, daß sich bei der Substitution in unterschiedlichen Molekülpositionen die Moleküleigenfunktionen und Zustandsenergien nur unwesentlich ändern. In der Doppelsumme über die Zentren k, k' in Gl. (54), brauchen dann nur die Beiträge der Bromzentren berücksichtigt zu werden. Bei diesen Untersuchungen wurde eine sehr gute Proportionalität der g-Faktorverschiebungen Δg zu der Anzahl der in das Molekül eingebrachten Bromkerne, jeweils gewichtet mit dem Quadrat des Entwicklungskoeffizienten des Brom-AOs in dem halbbesetzten MO φ_o, festgestellt.

Bei der Auswertung von Gl. (54) für planare Systeme (z-Achse senkrecht zur Molekülebene) verschwindet die Komponente g^{zz}

von G aus Symmetriegründen. Für die Berechnung von g^{xx}, g^{yy} werden nur die Koeffizienten von φ_o, dem halbbesetzten π-Orbital und allen anderen MOs mit σ-Symmetrie benötigt. Ein reines π-Elektronenmodell ist damit zur Berechnung der Komponenten von G nicht ausreichend. Die vergleichsweise aufwendige Berechnung der σ-MOs wird in der Literatur bei Störungsrechnungen ähnlicher Art /106, 134/ dadurch umgangen, daß für die Gruppe der in der Grundzustandskonfiguration $^2\bar{\Phi}_o$ des Systems doppelt besetzten MOs φ_b^σ bzw. leeren φ_a^σ jeweils ein Energieschwerpunkt e_b und e_a angesetzt wird. Dieses Vorgehen ist jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn die angeregten Molekülzustände als quasientartet aufgefaßt werden können, und damit die Streuung der entsprechenden Energien um die Schwerpunkte e_b und e_a klein ist verglichen mit der Energiedifferenz zum Grundzustand. Für die Deutung des experimentell gesicherten, linearen Zusammenhanges (Gl. (4)) der g-Faktoren planarer π-Dublettsysteme mit λ_o dem Energieparameter des im HMO-Modell halbbesetzten π-MOs (Gl. (51)), ist STONE unter Verwendung von Gl. (54) folgendermaßen vorgegangen /68, 70/: Die MOs für das π-System wurden nach Gl. (50) berechnet. Die Orbitale für das σ-System wurden als Lösungen eines undefinierten effektiven Einteilchen-Hamiltonoperators in Form von "lokalisierten" Zweizentren-Bindungsorbitalen nach Abb. 30 angesetzt,

$$e_b, \quad \sigma_b^{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(sp2(i) + sp2(j)\right), \quad \sigma_b^{CH} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(sp2(C) + H1s\right) \tag{55}$$

$$e_a, \quad \sigma_a^{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(sp2(i) - sp2(j)\right), \quad \sigma_a^{CH} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(sp2(C) - H1s\right),$$

wobei dann im Verlauf der Rechnung jeweils gleiche Orbitalenergien e_b, e_a für die bindenden und antibindenden CC- und CH-Bindungsorbitale angenommen wurden.*

---

* Die Koeffizienten der σ-MOs in Gl. (54) können so als konstante Faktoren behandelt werden.

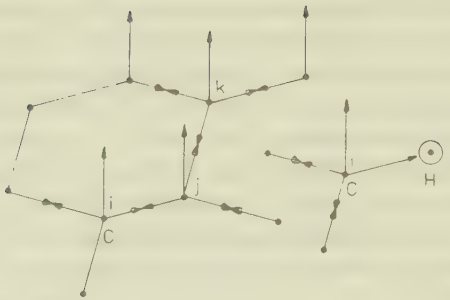


Abb. 30 Darstellung der "lokalisierten" Bindungsorbitale.

Eine Begründung des Ansatzes für die σ-Orbitale (Gl. (55)) wurde von STONE nicht gegeben. Die Eigenfunktionen eines quantenmechanischen Systems zu verschiedenen Eigenwerten transformieren sich bekanntlich nach den verschiedenen irreduziblen Darstellungen der vollen Symmetriegruppe des Systems. Innerhalb einer Gruppe von entarteten Funktionen sind beliebige Lineartransformationen zulässig, wie sie von STONE in diesem Fall vorgenommen wurden. Allerdings ist dann unverständlich, warum nicht die völlige Rücktransformation der σ-MOs in die Einzentren-Basisorbitale vorgenommen wurde, da diese die Durchführung der weiteren Rechnung noch weiter vereinfachen würde.

Bei dem Eindeterminantenansatz in Gl. (35) ist es möglich, durch unitäre Transformationen der besetzten MOs untereinander Lokalisierte (nichtkanonische) LMOs zu erhalten /135, 136/, die der Vorstellung eines Bindungsorbitals recht nahe kommen. Diese Funktionen sind jedoch in einer Störungsrechnung dieser Art nicht zu verwenden, da sie keine wohldefinierten Orbitalenergien liefern.*

---

* Hier sei darauf hingewiesen, daß sich π- und σ-Orbitale gleichermaßen lokalisieren lassen.

Wegen des Zweizentrenansatzes für die σ-Orbitale in Gl. (55) läßt sich dann die Doppelsumme in Gl. (54) über alle Zentren i, j in Zweizentrenanteile zerlegen. Nach der Entwicklung des Energienenners in Gl. (54) nach λ_o

$$\frac{1}{e_o - e_a} = \frac{1}{\alpha_o + \lambda_o \beta_o - e_{b,a}} \approx \frac{1}{\alpha_o - e_{b,a}} + \frac{\beta_o}{(\alpha_o - e_{b,a})^2}\lambda_o \qquad (56)$$

lassen sich die in Gl. (54) verbleibenden gemischten Glieder von Koeffizientenprodukten an benachbarten Zentren $c_m^{ko} \cdot c_m^{k'o}$ unter Verwendung von Gl. (50) vereinfachen, die verbleibenden Einzentrenbeiträge lassen sich dann über die Normierungsbedingung

$$\langle x^o | \mathbb{1} | x^o \rangle = 1 \qquad (57)$$

zusammenfassen.• Nach STONE ergibt sich damit

$$\Delta g(\lambda_o) = \frac{1}{3}\left(g^{xx}(\lambda_o) + g^{yy}(\lambda_o)\right) = b + \lambda_o c \qquad (58)$$

mit $b = {}^2/_3 \xi_C^{eff} \left(\frac{1}{\alpha_o - e_a} + \frac{1}{\alpha_o - e_b}\right)$ (59)

und $c = {}^2/_3 \xi_C^{eff} \left\{\beta_o \left(\frac{1}{(\alpha_o - e_a)^2} + \frac{1}{(\alpha_o - e_b)^2}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{1}{\alpha_o - e_a} - \frac{1}{\alpha_o - e_b}\right)\right\}$

Versucht man, aus den experimentell bestimmten Konstanten b und c /2/, einem effektiven Spin-Bahnkopplungsparameter $\xi_C^{eff} = 29\ cm^{-1}$ /133/ und einem Bindungsparameter $\beta_o = 2.12eV$ /5/, eine Abschätzung der Energiedifferenzen $\alpha_o - e_a$, $\alpha_o - e_b$ durchzuführen, erhält man für diese nichtreelle Ausdrücke. Dieser Befund bringt den Modellcharakter des Ansatzes in Gln. (55), (56) deutlich zum Ausdruck. Weiterhin wird dieser Befund durch Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie an planaren Kohlenwasserstoffverbindungen gestützt. Am Beispiel des Benzolmoleküls ergibt sich, wenn man die beobachteten

---

• Die Koeffizienten c_m^{ko} sind für ein planares System nur für ein festes m von Null verschieden.

Ionisationspotentiale der σ-Elektronen in Näherung (Gl.(20)) /95/ mit den Energien e_n in Gl. (54) identifiziert, eine minimale Energiedifferenz $|e_o - e_n| \approx$ 2eV, während der Energieabstand des höchsten und tiefsten σ-MOs untereinander $\approx$ 8eV beträgt /137, 138/. Die Annahme der Quasientartung aller σ-MOs in Gl. (55) und die nach dem ersten Glied in λ_o abgebrochene Entwicklung des Energienenners in Gl. (56) halte ich in diesem Zusammenhang deshalb für nicht gerechtfertigt.

III. 5. Phenylhyperkonjugationsmodell

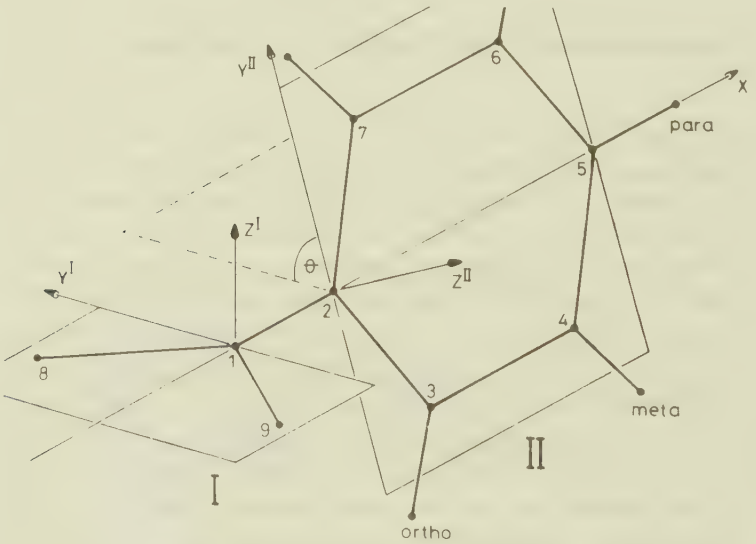


Abb. 31 Geometrie des Benzyl-Systems.

Bei der Beschreibung eines Systems, das wie in Abb. 31 aus mehreren in sich planaren Teilsystemen I, II aufgebaut ist, die gegeneinander um den Winkel Θ verdreht sind, lassen sich

lokal zwei π - und σ-Systeme π^{I}, π^{II}, σ^{I}, σ^{II} definieren. Die Verkopplung der beiden π-Systeme über die Überlappung $\langle \chi_z^1 I \mid \chi_z^2 II \rangle$ der benachbarten C2p-Orbitale in den Positionen 1, 2 wird in den einfachen π-Elektronenmodellen nur durch die Verkleinerung der Nichtdiagonalelemente $H_{1,2}^{eH}$ berücksichtigt. Wegen des Transformationsverhaltens von p-Funktionen unter räumlichen Drehungen gilt

$$H_{1,2}^{eff}(\Theta) = H_{1,2}^{eH}(0) \cos\Theta \qquad (60)$$

Die Zulässigkeit der Beschreibung eines solchen Systems in der nichtvollständigen Valenzbasis $\{\chi_{zI}\ldots, \chi_{zII}\ldots\}$ kann im Rahmen der Störungsrechnung abgeschätzt werden, wenn die Funktionen φ_i^{σ} und die Orbitalenergien e_i^{σ} der Teilsysteme bekannt sind. Dazu wurden diese Orbitale von PLATO und MÖBIUS /5/ für das σ-System eines Phenylringes in Anlehnung an das EXTH-Modell (Kap. III.3.1) berechnet. Die Basisfunktionen wurden dabei als Mehrzentren-Linearkombinationen von C2,-px,-py,-s und H1s STOs in der Weise angesetzt, daß sie bezüglich der Drehung um die x-Achse in Abb. 31 ungerade transformierten. Nur diese zehn Funktionen ergeben wegen des gleichen Symmetrieverhaltens des Orbitals $\chi_z^1 I$ nichtverschwindende Matrixelemente H^{eff} bezüglich des π-Systems I. Die Orbitalenergien und Entwicklungskoeffizienten am Zentrum 2 enthält Tab. 9 (Kap. III.6.2). Das im HMO-Modell halbbesetzte Orbital $\varphi_o^{\pi I}$ wurde dann nach der Störungsrechnung mit den σ-Orbitalen $\varphi_i^{\sigma II}$ des Phenylringes erweitert

$$^{1}\varphi_o^{\pi} = \varphi_o^{\pi I} + \sum_i \frac{\delta_o}{e_o^{\pi I} - e_i^{\sigma II}} \cdot \varphi_i^{\sigma II} \langle \varphi_o^{\pi I} \mid \varphi_i^{\sigma II} \rangle \langle C2p \mid C2p \rangle^{-1} \qquad (61)$$

Im Falle des in Abb. 31 skizzierten Benzylradikals, ergibt sich für $\Theta = 90^{\circ}$ nach PLATO und MÖBIUS aus der Normierungsbedingung für $^{1}\varphi_o^{\pi}$

$$|^{1}\varphi_o^{\pi}|^2 = 1 = |\varphi_o^{\pi I}|^2 + (+0.5) \qquad /5/, \qquad (62)$$

woraus geschlossen wurde, daß das ursprüngliche π-System I drastisch erweitert wurde. Damit ergab sich für den Beitrag

des Zentrums 1 zum g-Faktor in g^{xx}, g^{yy} * nach dem STONE-schen Modell (Gl. (57)) eine deutliche Reduktion. Die Beiträge der Zentren 2 - 7 zu g^{yy}, d.h. Matrixelemente der Art (Gl. (52))

$$\left\langle {}^{1}\varphi_{o}^{\sigma} \middle| \hat{\ell}^{y}_{2,\ldots,7} \middle| \varphi_{i}^{\sigma^{II}} \right\rangle \qquad (63)$$

wurden berechnet, indem für die σ-Orbitale des Phenylringes die STONEschen Zweizentrenorbitale aus Gl. (55) eingesetzt wurden und im Energienenner (Gl. (54)) die ebenso undefinierten Orbitalenergien e_a, e_b verwendet wurden. Für dasum das σ-System des Phenylringes erweiterte MO ${}^{1}\varphi_{o}^{\pi}$ wurden dagegen die kanonischen, aus der EXTH-Rechnung erhaltenen MOs eingesetzt. Die nach dieser Rechnung erhaltenen Einzentrenbeiträge zu g^{yy} im σ-System sind um den Faktor 3 kleiner als die Einzentrenbeträge im π-System, so daß insgesamt noch eine Reduktion des g-Faktors gegenüber dem des planaren Systems erhalten wurde. Die entsprechenden σ-Beiträge zu den übrigen Komponenten von G der Art

$$\sim \frac{1}{{}^{1}e_{o}^{\pi} - e_{i}^{\pi^{II}}} \left| \left\langle {}^{1}\varphi_{o}^{\pi} \middle| \hat{\ell}^{z}_{2,\ldots,7} \middle| \varphi_{i}^{\pi^{II}} \right\rangle \right|^{2} \qquad (64)$$

wurden jedoch nicht berechnet. Wie eine Abschätzung, ausgehend von Benzol-Orbitalen für das π-System II ergibt, sind von diesen erhebliche Beiträge zu erwarten, da die Energiedifferenzen im Nenner von (64) klein sind. Diese Modellrechnung reicht daher nicht aus, um die beobachtete g-Faktoranomalie (vgl. Abb. 29) zu erklären.

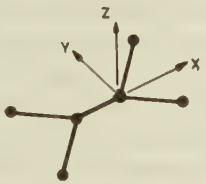
III. 6. VEXTH-Modell

Während die ESR an einem planaren Dublettsystem im Bild des Produktansatzes für ${}^{2}\Phi$ im wesentlichen Aussagen über das π-System liefert (vgl. Gln. (43), (45)) und Informationen

---

* Koordinaten des Molekülteils I.

über das σ-System nur indirekt in G über Gl. (34) enthalten sind, gestatten die Ergebnisse der hochauflösenden Photoelektronenspektroskopie über KOOPMANs Theorem /95/ eine direkte Prüfung der Güte von Modellrechnungen für das σ-System eines planaren Moleküls, nämlich über den Vergleich von berechneten Orbitalenergien und Ionisationsenergien /131/. In Tab. 4 sind die Orbitalenergien des planaren Äthylens, berechnet in verschiedenen HFR-Verfahren und MO-Modellen, neben den beobachteten Ionisationsenergien zusammengestellt.



ÄTHYLEN, D2h

	Ionisations- I_i		Orbital- e_i Energien (eV)				
Γ_i	/156/		SCF/131/	SCF/139/	INDO	EXTH /129/	VEXTH
b1u	10.48	π	-9.9	-10.4	-13.9	-13.2	-13.2
b1g	12.5		-10.1	-14.1	-12.5	-13.8	-15.6
ag	12.5		-15.5	-15.9	-16.2	-14.5	-15.3
b2u	14.9	σ	-14.4	-18.0	-22.6	-16.2	-16.2
b3u	14.9		-18.6	-22.0	-24.8	-20.6	-20.7
ag	15.6		-30.2	-28.8	-38.0	-27.0	-26.5

Tab. 4

Die aufgeführten Daten für das Äthylenmolekül sind typisch für die Ergebnisse von Rechnungen auch an anderen planaren Systemen. Während die speziell angepaßten Verfahren /139, 140/ das Ionisationspotential des höchsten besetzten π-Orbitals gut reproduzieren, liefern das INDO-Verfahren und

das EXTH-Modell Orbitalenergien, die absolut um ≈ 2.5eV zu niedrig liegen. Im INDO-Verfahren wird zusätzlich das höchste besetzte MO für dieses System als σ-Orbital vorausgesagt. Während die absolute Übereinstimmung der σ-Orbitalenergien e_i mit den Ionisationspotentialen I_i — diese sind nur nach ihrer Größe geordnet — in Richtung kleinerer Energien in allen Rechnungen immer schlechter wird, wird die Reihenfolge der Orbitalsymmetrien in verschiedenen Rechnungen im wesentlichen eingehalten. Im EXTH-Modell wird der effektive Einteilchen-Hamiltonoperator (Gln. (46), (47)) aus der vollständigen Überlappungsmatrix $\mathcal{S}$ des Systems aufgebaut. Wie ausführliche Rechnungen zeigen, reicht jedoch die einfache topologische Matrix $\mathcal{A}$ des HMO-Modells (Gl. (50)) aus, um innerhalb eines π-Systems die gleiche Ordnung der Orbitalsymmetrien unter nur kleinen Verschiebungen der Orbitalenergien zu erhalten. Es lag daher nahe, diese Überlegung auf das σ-System eines planaren Moleküls auszudehnen und im EXTH-Modell einen Teil der Überlappungen der Basisorbitale bei der Aufstellung von H^{eff} zu vernachlässigen. Damit ist die physikalisch zu fordernde Invarianz der Lösungen von H^{eff} bezüglich lokaler orthogonaler Transformationen innerhalb des Basissatzes $\{\chi_r\}$, allerdings nicht mehr zu erfüllen.• Zusätzlich ist mit dem von HOFFMANN /129/ verwendeten Basissatz dann eine Willkür bei der Vernachlässigung von Überlappungen nicht zu vermeiden, da deren Größe von der Lage der lokalen Koordinatensysteme zueinander abhängt. Um diese Willkür auszuschalten, wurde folgendermaßen vorgegangen: Für die annelierten Kohlenwasserstoffverbindungen liegen die Bindungswinkel dicht bei 120°. Nimmt man diese zu 120° an, bieten sich als symmetrieangepaßte Basisfunktionen innerhalb des σ-Systems, Csp2-Hybride für die C-Zentren an /141, 142/. Unter der Nebenbedingung, daß jeweils das benachbarte Zentrum auf der Achse eines Hybrides liegt,

---

• Nach POPLE /117/ ist der EXTH-Ansatz bezüglich linearer Mehrzentren-Basistransformationen, wie sie im Phenylhyperkonjugationsmodell durchgeführt wurden /5/, nicht invariant.

sind dann die lokalen Koordinatensysteme eindeutig festgelegt. Die Anzahl der vorhandenen verschiedenen Überlappungsintegrale für ein Molekül ist in dieser Basis minimal. Beim Übertragen des HMO-Ansatzes, in dem alle Matrixelemente H_{rs}^{eff} für $\langle \chi_r^k | \chi_s^{k'} \rangle < 0.1$ vernachlässigt werden, auf das σ-System eines planaren Moleküls erhält man so ein Vereinfachtes EXTended Hückel-Modell (VEXTH), in dem Matrixelemente H_{rs}^{eff} nur zwischen benachbarten Zentren vorhanden sind. Die sich so für reine Kohlenwasserstoffsysteme ergebenden Parameter sind in Tab. 5 aufgeführt.

VEXTH Parameter für S und H^{eff}

		S_{rs}	$H_{rr}^{eff\bullet}$	$H_{rs}^{eff\bullet}$
C			2.95	
H			2.72	
C			2.28	
CC		0.767		4.425
CC		0.138		1.250
CC		0.125		0.650
CC		-0.125		-0.420
CH		0.720		3.520
CH		0.147		1.060
C		0		0.660
HH		0.246		1.250
CC		0.250		1.0

• Energien in Einheiten von β = -5eV

Orbitale: Csp2

 C2p

H1s

Tab. 5

Nach dem Vorschlag von PLATO und MÖBIUS /5/ wurde zur Berechnung der Nichtdiagonalelemente von H^{eff} in der Hybridbasis der CUSACHsche Ansatz /143/

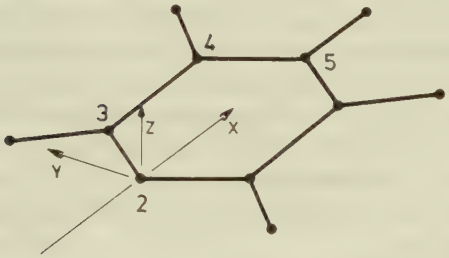
$$H_{rs}^{eff} = \frac{1}{2}\left\langle \chi_\tau^k \middle| \chi_\lambda^{k'} \right\rangle \left(2 - \left|\left\langle \chi_\tau^k \middle| \chi_\lambda^{k'} \right\rangle\right|\right)\left(H_{\tau\tau}^{eff} + H_{\lambda\lambda}^{eff}\right) \qquad (65)$$

verwendet (vgl. dazu Gl. (47)), da die in der Hybridbasis auftretenden Überlappungen zum Teil recht groß sind.* Für die Berechnung der Diagonalelemente wurden die HOFFMANschen Werte zu Grunde gelegt /129/, die für die C-Zentren mit den Ionisationspotentialen I_i eines tetragonal hybridisierten Kohlenstoffatoms übereinstimmen /145, 146/. SCF-Rechnungen ergeben für sp2-Orbitale nur geringfügig andere Werte /134, 147/. Für die Berechnung der benötigten Überlappungsintegrale der Hybrid-STOs bei einem Zentrenabstand CC = 1.39 Å, CH = 1.08 Å wurden tabellierte Werte benutzt /141, 148/. Die mit den Parametern aus Tab. 5 nach Diagonalisierung von Gl. (46) für das Äthylen erhaltenen Orbitalenergien e_i sind zusätzlich in Tab. 4 aufgeführt. Beim Vergleich mit der vollständigen EXTH-Rechnung zeigt sich, daß die drei tiefsten σ-Orbitale bezüglich der Orbitalenergien in beiden Modellen gut übereinstimmen. Die Energiedifferenz der beiden höchsten σ-Orbitale zum π-Orbital ist im VEXTH-Modell jedoch deutlich größer und reproduziert besser die Verteilung der experimentellen Ionisationspotentiale. Rechnungen an größeren Systemen wie Naphtalin, Anthracen und Tetracen zeigen die gleiche Tendenz. Schon bei dem vergleichsweise kleinen Äthylenmolekül transformieren sich zwei besetzte σ-MOs nach der gleichen Symmetriedarstellung a_g. Diese Orbitale zeigen wegen der Orthogonalitätsbedingung eine unterschiedliche Verteilung in der betragsmäßigen Größe der Entwicklungskoeffizienten im LCAO-Ansatz. Um zu beurteilen, inwieweit im VEXTH-Modell die Koeffizientenverteilung von σ-MOs sinnvoll wiedergegeben wird, wurde eine Berechnung des planaren Phenyl-Radikals durchgeführt, da neuere ESR-Untersuchungen von

---

* Dieser Ansatz ist besonders geeignet, die Ergebnisse einer HFR-Rechnung zu approximieren /144/.

KASAI et.al. /149, 150/ und PORTER et.al. /151/ zeigen, daß dieses Dublettsystem, erzeugt durch Photolyse von Phenyljodid in inerten Glasmatrizen, in die Klasse der σ-Radikale einzuordnen ist. Die Geometrie des Radikals und die Ergebnisse der Rechnungen enthält Abb. 32.



PHENYL RADIKAL
Isotrope Protonen-HFS (MHz)

Pos.	$\lvert a_k \rvert$ /149-151/		INDO	VEXTH
3	49.0	54.6	52.4	89.6
4	17.1	18.2	17.1	4.7
5	5.3	—	10.9	0.1

VEXTH
Orbitalenergie (β)

.....	σ^*
0.560	σ^*
0.855	π^*
1.397	σ^*
1.707	π^*
1.707	π^*
2.414	σ
2.624	π
2.624	π
2.853	π
2.928	σ
3.011	σ
.....	σ

Abb. 32

Aus den aufgeführten Orbitalenergien e_i ist zu ersehen, daß das Phenyl-Radikal im VEXTH-Modell als σ-Radikal richtig vorausgesagt wird.• Das halbbesetzte σ-MO liegt um $\approx$ 1eV höher als die in diesem Modell (weiterhin entarteten höchsten, doppelt besetzten π-Orbitale. Die HFS-Konstanten der Protonen wurden nach Gl. (42) berechnet mit Q_{1s}-INDO = 1513 MHz /125/ und Q_{1s}-VEXTH = 1420 MHz /126/. Wegen des empirischen Charakters des VEXTH-Modells ist die Übernahme

---

• Bei der Besetzung der Orbitale nach dem Aufbauprinzip ist in diesem System ein σ-MO nur einfach besetzt.

des Q-Faktors des freien Wasserstoffatoms sinnvoll. Die nur qualitative Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen HFS-Konstanten ist, da diese quadratisch in den LCAO-Entwicklungskoeffizienten sind, und zumindest die größenmäßige Reihenfolge klar wiedergegeben wird, als befriedigend zu bezeichnen. Erwartungsgemäß zeigen gerade bei diesem Radikal wegen der großen Spindichte in der aufgebrochenen Bindung am Zentrum 2 die Ergebnisse der INDO-Rechnung eine quantitativ bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Interessant ist jedoch, daß mit der Berücksichtigung der Zweiteilchenwechselwirkung im INDO-Verfahren immer noch ein positives Vorzeichen für alle HFS-Konstanten vorausgesagt wird, so daß auch im Rahmen von INDO überwiegend direkte Beiträge des ungepaarten Elektrons zu den HFS-Konstanten der Protonen vorhanden sind.

III. 6.1. g-Faktorberechnung im VEXTH-Modell

Da es im VEXTH-Modell vergleichsweise einfach ist, die zur Auswertung von Gl. (54) benötigten Wellenfunktionen für kleinere Moleküle zu berechnen, war es naheliegend, die g-Faktoren zunächst von einigen planaren Dublettsystemen zu bestimmen. Dazu wurden dieMOs, die in der Hybridbasis berechnet wurden, auf die kleinere AO-Basis, bestehend aus C2px,-y,-z STOs, zurückprojiziert. In dieser Basis sind die Komponenten von $\hat{\ell}_k$ als einfache 3 x 3 Matrizen angebbar. Die $C2_s$- und $H1_s$-Anteile der MOs werden wegen

$$\hat{\ell}_k^2 \,|\, C2s(k)\rangle = \hat{\ell}_k^2 \,|\, H1s(k)\rangle = 0 \qquad (66)$$

bei der Berechnung des paramagnetischen Anteils von G nicht benötigt. Bei der Berechnung der Matrixelemente (53) wurde die ZDO-Näherung (Gl. (38)) angenommen, da die Beiträge der Spin-Bahnkopplung wegen $\zeta_k(r_k) \sim 1/r_k^3$ im wesentlichen durch das Verhalten der Wellenfunktion in Kernnähe bestimmt wird.* Die Energiedifferenzen $E_o - E_n$ in Gl. (34) wurden

* Damit ist zusätzlich Spur $\{G\}$ unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems.

durch die Differenz der Orbitalenergien $e_o - e_n$ approximiert. Wegen der Differenzbildung ist die absolute Größe dieser Orbitalenergien nebensächlich. Da die Hauptbeiträge zu G von den, dem im Grundzustand halbbesetzten π-Orbital energetisch dicht benachbarten σ-Orbitalen zu erwarten sind, ist die schlechtere Übereinstimmung der Energiedifferenzen $e_o - e_n$ der tiefer liegenden σ-Orbitale mit den entsprechenden Ionisationspotentialen $I_o - I_n$ (vgl. dazu Tab. 4) nicht weiter störend. Die so berechneten Hauptwerte von G und die Verschiebungen $\Delta g = \frac{1}{3}\text{Spur}\{G\} - g_e$ für eine Reihe von planaren π-Dublettsystemen sind in Tab. 6 in Einheiten von $\xi_C^{eff}/-\beta$ aufgeführt. Diese Einheit ergibt sich in natürlicher Weise, da ξ_C^{eff} als Faktor vor der Summe in Gl. (54) steht, und die Orbitalenergien in Einheiten von β (vgl. Tab. 5) erhalten werden.

g-Faktoren planarer Systeme im VEXTH-Modell in Einheiten von $\xi_C^{eff}/-\beta$.

System	Ion	Δg	g^{xx}	g^{yy}	e_i^*	λ_o
Biphenyl 1	$\ominus$	0.473	1.192	0266	1912	-0705
	$\oplus$	0344	-0076	1310	2538	0705
Naphtalin 2	$\ominus$	0460	0410	0972	1966	-0618
	$\oplus$	0366	1061	0035	2510	0618
Anthracen 3	$\ominus$	0462	0486	0899	2081	-0414
	$\oplus$	0370	0939	0172	2441	0414
Tetracen 4	$\ominus$	0452	0463	0893	2143	-0295
	$\oplus$	0389	0832	0336	2398	0295
Benzyl 5	/	0429	0975	0314	2280	0
Perinaphtenyl 6	/	0425	0637	0637	2280	0

* Orbitalenergien in β.

Tab. 6

Das Achsensystem ist für diese Moleküle so gewählt, daß die z-Achse senkrecht zur Molekülebene steht und die x-Achse in Richtung der größten geometrischen Ausdehnung des Moleküls zeigt.* Aus den in Tab. 6 zusätzlich aufgeführten Orbitalenergien e_o lassen sich, da im π-System nur konstante Überlappungen mit den nächsten Nachbarn berücksichtigt sind (vgl. Tab. 5, letzte Zeile), die entsprechenden Energieparameter im HMO-Modell λ_o angeben /152/

$$\lambda_o = \frac{e_o - H_{\pi\pi}^{eff}}{H_{\pi\sigma}^{eff} - S_{\pi\sigma} \cdot e_o} \qquad (67)$$

Die so bestimmte Abhängigkeit Δg von λ_o für diese Systeme ist in Abb. 33 dargestellt.

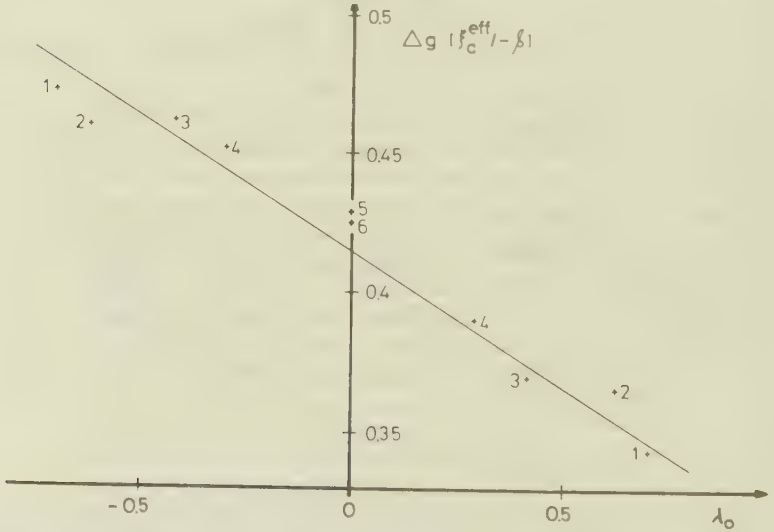


Abb. 33 Berechnete Abhängigkeit der g-Faktoren planarer Systeme von λ_o.

* Das Hauptachsensystem für G läßt sich für diese Moleküle sofort aus Symmetriegründen angeben. Zur Kontrolle der Rechnungen wurden jedoch immer alle Komponenten von G bestimmt.

Der Zusammenhang in Abb. 33 läßt sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen durch eine Gerade

$$\Delta g = b + \lambda_o c$$

approximieren (vgl. Kap. II.5.). Mit $\zeta_C^{eff} = 29\ cm^{-1}$ /133/ ergibt sich

$$b = 30.9 \cdot 10^{-5}$$
$$c = 7.3 \cdot 10^{-5} \qquad (68)$$

Ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Konstanten in Gl. (4) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung in der Konstante b. Für die Konstante c wird das Vorzeichen richtig wiedergegeben, der Betrag ist jedoch um etwa einen Faktor zwei kleiner als der experimentelle.• In Tabelle 7 sind zum Vergleich mit den aus ESR-Experimenten /154, 155/ bestimmten Werten von $g^{xx} - g^{yy} = A$ für einige Dublettsysteme die entsprechenden Größen aus Tab. 6 aufgeführt.

$A = (g^{xx} - g^{yy}) \cdot 10^4$		experiment.	berechnet
System	Ion	/154,155/	
Naphtalin	⊖		-4.2
	⊕	9.0	7.6
Anthracen	⊖	-3.5,-4.0	-3.0
	⊕	7.1, 2.9, 3.8	5.7
Tetracen	⊖	-3.5,-4.0	-3.2
	⊕	3.0, 3.9	3.7

Tab. 7

• Der Vorschlag von DINSE /153/, die Ladungsabhängigkeit von ζ_k^{eff} für die einzelnen Zentren zu berücksichtigen, ist meiner Meinung nach erst dann angebracht, wenn die Lösungsmittelabhängigkeit von Δg besser verstanden ist.

Die Größen $A_{exp.}$ sind nur innerhalb der angegebenen Größenordnung und bezüglich des Vorzeichens gesichert, beides wird von den berechneten A gut wiedergegeben.

Die Berechnung des g-Faktors nach Gl. (54) läßt sich für beliebig verdrillte Systeme durch Transformation der Komponenten der Drehimpulsoperatoren

$$\hat{\ell}_k^{\alpha} \longrightarrow R^{-1}\hat{\ell}_k^{\alpha}R \tag{69}$$

in ein passend gewähltes Koordinatensystem einfach durchführen, da die Matrizen R wegen der gewählten AO-Basis zu $l = 1$ mit den dreidimensionalen Darstellungen der Drehgruppe zusammenfallen. Da es wegen beschränkter Rechnerkapazität nicht möglich war, verdrillte Systeme von der Größe des 9-PA im VEXTH-Modell zu berechnen, wurden als Modellfälle — um die Auswirkung der Nichtplanarität auf Δg zu studieren — die G-Tensoren des negativen (⊖) und positiven (⊕) Biphenylions und des neutralen Benzylradikals in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel Θ (vgl. Abb. 31) berechnet. Das Biphenylsystem erhält man durch Ersetzen der CH_2-Gruppe im Benzyl (Teilsystem I in Abb. 31) durch einen weiteren Phenylring. Für das Biphenyl ist die Lage des Hauptachsensystems von G (Θ) durch die hohe Symmetrie des Moleküls eindeutig festgelegt. Die in Tab. 8 aufgeführten Hauptwerte g^{xx}, g^{22}, g^{33} beziehen sich auf das in Abb. 31 im Teilsystem I definierte Koordinatensystem $g^{22}(0) = g^{yy}$, $g^{33}(0) = g^{22}$. Die Lage der Hauptachse $\underline{e}^{22}(\Theta)$ wird durch Angabe des Winkels ϕ, $\cos\phi = \langle \underline{e}^{22}/\underline{e}^{y} \rangle$, in gleicher Richtung gezählt wie der Verdrillungswinkel Θ, gekennzeichnet.

Für $\Theta = 90^{\circ}$ ist die zugehörige Punktgruppe des Biphenyls D2d, das halbbesetzte MO ist zweifach symmetrieentartet. Damit ergeben sich nichtverschwindende Matrixelemente der Art

$$\langle \varphi_0 / \hat{\ell}_k^{x} / \varphi_0 \rangle \tag{70}$$

über das im Grundzustand halbbesetzte MO.

g-Faktoren nichtplanarer Systeme im VEXTH-Modell in Einheiten von $\beta_C^{eff} / -\beta$.

Θ [grad]	Δg	g^{xx}	g^{22}	g^{33}	Φ^{**} [grad]	e_1^*
			Biphenyl $\ominus$			
0	0.473	1.192	0.266	0.000	0	1.912
10	0.471	1.193	0.223	-0.005	5	1.910
20	0.464	1.190	0.220	-0.016	10	1.906
30	0.454	1.187	0.210	-0.035	15	1.899
40	0.442	1.188	0.196	-0.056	20	1.894
50	0.462	1.190	0.172	-0.083	25	1.883
60	0.403	1.193	0.131	-0.115	30	1.865
70	0.363	1.190	0.060	-0.160	35	1.844
80	0.302	1.183	-0.064	-0.215	40	1.813
90	Bahnentartung					1.785
			Biphenyl $\oplus$			
0	0.344	-0.076	1.110	0.000	0	2.538
10	0.345	-0.081	1.107	0.009	5	2.539
20	0.343	-0.067	1.067	0.029	10	2.542
30	0.339	-0.055	1.020	0.052	15	2.547
40	0.328	-0.036	0.951	0.069	20	2.550
50	0.321	-0.017	0.879	0.100	25	2.558
60	0.316	0.007	0.804	0.137	30	2.568
70	0.315	0.063	0.727	0.155	35	2.580
80	0.318	0.103	0.676	0.176	40	2.597
90	Bahnentartung					2.616
			Benzyl			
0	0.429	0.975	0.314	0.000	0	2.280
10	0.442	0.977	0.259	-0.006	1.7	2.280
20	0.423	1.002	0.285	-0.017	2.5	2.282
30	0.419	1.025	0.268	-0.036	3.2	2.285
40	0.407	1.048	0.233	-0.060	2.6	2.287
50	0.401	1.104	0.186	-0.085	1.8	2.290
60	0.399	1.177	0.128	-0.111	1.5	2.293
70	0.394	1.253	0.062	-0.133	0.9	2.296
80	0.398	1.339	0.003	-0.156	0.5	2.297
90	0.398	1.357	-0.008	-0.155	0	2.300

* Orbitalenergien in β

** $\Phi = 180/\pi \cdot \arccos \langle e^{22} \mid ey^1 \rangle$

Tab. 8

Wegen der dann in erster Ordnung der Störungstheorie auftretenden vergleichsweise großen Beiträge zu G wurde auf die Angabe von G verzichtet. Bei dem negativen Biphenylion und dem Benzylradikal ergibt sich nach Tab. 8 bei steigender Abweichung von der Planarität eine Verkleinerung von Δg gegenüber dem planaren System, während für das positive Biphenylion zunächst eine leichte Vergrößerung von Δg auftritt. Erst für $\Theta > 30^\circ$ ist auch hier eine Verkleinerung von Δg gegenüber dem planaren System festzustellen. Die berechnete Abhängigkeit Δg ($e_o(\Theta)$)läßt sich nicht direkt in der Darstellung in Abb. 33 auftragen, da die in der letzten Spalte

von Tab. 8 angegebenen Orbitalenergien $e_o(\Theta)$ sich nicht nach Gl. (67) transformieren lassen. In den nichtplanaren Fällen sind durch die Verkopplung der π - und σ -Teilsysteme in der Überlappungsmatrix S in Gl. (46) verschiedene Nichtdiagonalelemente vorhanden. Aus den in Abb. 32 aufgeführten Orbitalenergien der π ,π^* MOs von Benzol, e_i = 1.707, 2.624, läßt sich jedoch durch Vergleich mit den Orbitalenergien der halbbesetzten MOs in den Biphenylionen für Θ = 90° e_o ($\oplus$) = 1.785, e_o ($\ominus$) = 2.616 der Bereich von λ_o auf $\pm$ 0.705 - $\pm$ 1.1 einschränken. Für das Benzyl ist damit ebenfalls in guter Näherung λ_o im Bereich von 0.0 - 0.04 (vgl. Tab. 5).* Für diese drei Modellsysteme ergibt sich so im Bereich $\Theta > 60°$ eine deutliche negative Abweichung $\delta\Delta g$ von dem berechneten linearen Zusammenhang für planare Systeme. Diese Abweichungen liegen in der Größenordnung der an den Systemen aus der Klasse ϕ A beobachteten Abweichungen von der STONEschen Geraden. Um das berechnete Verhalten von $\Delta g(\Theta)$ besser zu verstehen, wurden weitere Rechnungen an den drei Modellsystemen durchgeführt. Einerseits wurden die Spin-Bahnkopplungsparameter der an die tordierte Bindung angrenzenden Zentren sukzessive in der Rechnung vernachlässigt, um zu sehen, ob sich die Abhängigkeit von $G(\Theta)$ auf Beiträge von Molekülbruchstükken zurückführen läßt. Andererseits wurden die einzelnen Beiträge der angeregten Zustände untersucht. Da sich bei diesen Untersuchungen keine klaren Tendenzen ergaben, ist die qualitative Übertragung der berechneten negativen Abweichungen $\delta\Delta g$ auf die großen Systeme aus der Klasse ϕ A nur insofern vertretbar, als der g-Faktor des DNA (vgl. Tab. 2) ebenfalls eine deutliche negative Abweichung $\delta\Delta g$ zeigt, und damit offensichtlich die g-Faktorverkleinerung nicht von der speziellen Art des Substituenten abhängt, sondern allgemein auf die Nichtplanarität eines "π"-Dublettsystems zurückzuführen ist.

---

* Der im Phenylhyperkonjugationsmodell in erster Ordnung der Störungsrechnung abgeschätzte Ankoppelgrad des σ -Systems des Phenylrings von $\approx$ 0.5 (vgl. Gl. (62)) wird also keinesfalls erreicht. Bei einer so großen Störung des π -Systems würde sich die Orbitalenergie e_o deutlich ändern.

III. 6.2. Deutung der HFS-Anomalie

Zur Deutung der an den stark verdrillten Systemen aus der Klasse ϕ A beobachteten HFS-Anomalie (Gl. (6)) wurden im INDO-, CNDO-Verfahren und im VEXTH-Modell Rechnungen an den Modellsystemen Biphenyl und Benzyl durchgeführt. Die im INDO-Verfahren erhaltenen Spindichten ϱ_{kk}, $\varrho_{k'k'}$ (Gl. (43)) in den AOs der Protonen und in den pz-Orbitalen der benachbarten C-Zentren innerhalb der Phenylringe sind in Abb. 34 für das Benzyl dargestellt.

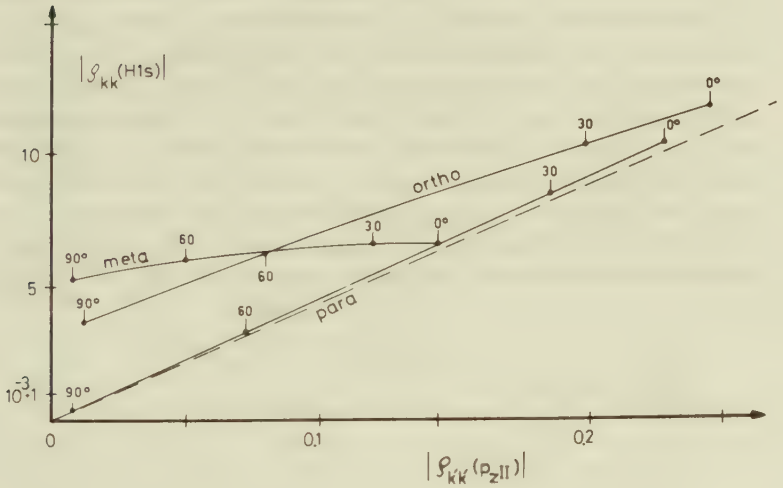


Abb. 34 Spindichten des Benzyls im INDO-Verfahren.

Aufgetragen ist $\varrho_{kk}(H1s)$ über $\varrho_{k'k'}(pz^{\pi})$, mit dem Verdrillungswinkel Θ als Parameter; die Bezeichnungen beziehen sich auf Abb. 31. Das von POPLE /125/ für planare Systeme berechnete Verhältnis dieser Spindichten v = 0.0429 (Gl.(43)) wird durch die unterbrochene Gerade dargestellt. Dieses Verhältnis wird für die para-Position unabhängig vom Verdrillungswinkel eingehalten und wird im wesentlichen durch das

Zweiteilchen-Austauschintegral am C-Zentrum 5 des Phenylringes verursacht. Für die ortho- und meta-Position ist mit steigender Abweichung von der Planarität eine größer werdende Abweichung von dem Wert v für ein planares System festzustellen. Diese Abweichung betrifft für große Verdrillungswinkel besonders die meta-Position, für die die in der INDO-Näherung nach Gl. (42) berechnete Protonen-HFS-Konstante mit steigender Verdrillung des Systems nur geringfügig kleiner wird /83/. Die zum Vergleich im CNDO-Verfahren und VEXTH-Modell berechneten Spindichten in den AOs der Phenylprotonen sind in Abb. 35 aufgetragen. Da im CNDO-Verfahren die Zweiteilchen-Austauschintegrale über orthogonale AOs an einem Zentrum nicht berücksichtigt werden, ergeben die Rechnungen im planaren Fall ebenso wie im VEXTH-Modell keine Spindichte in den AOs der Phenylprotonen. Im AO des para-Phenylprotons kann deshalb auch im nichtplanaren Fall keine Spindichte erwartet werden. Ein Vergleich der CNDO- und VEXTH-Ergebnisse zeigt für die Spindichte der meta-Protonen den gleichen Verlauf in Abhängigkeit von Θ, für sie ergibt sich auch im INDO- und CNDO-Verfahren ein positives Vorzeichen. Damit wird im Orbitalbild die Spindichte in diesen AOs im wesentlichen durch direkte Beiträge des ungepaarten Elektrons verursacht.

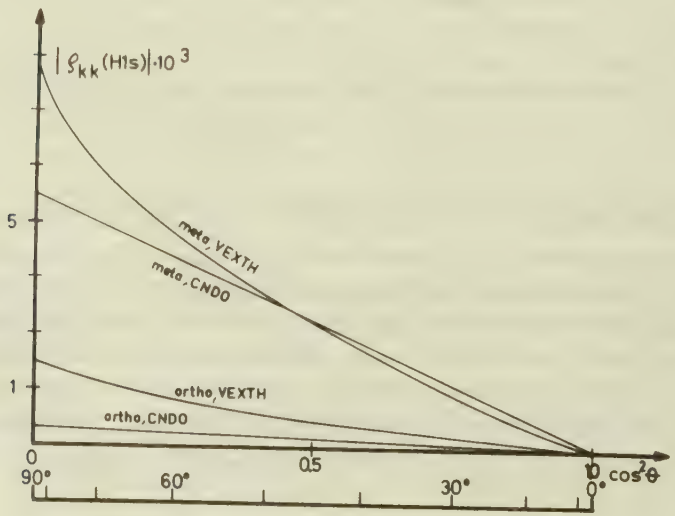


Abb. 35 Spindichten des Benzyls im CNDO-Verfahren und VEXTH-Modell.

Wegen des linearen Zusammenhanges für ϱ_{kk} für das meta-Phenylproton mit $\cos^2\Theta$ im CNDO-Verfahren, der auch im VEXTH-Modell annähernd wiedergegeben wird, ist anzunehmen, daß sich ϱ_{kk} im Rahmen einer Störungsrechnung reproduzieren läßt.• Die im Falle $\Theta = 90^\circ$ vergleichsweise kleinere Spindichte in den AOs der ortho-Protonen wird im INDO- und CNDO-Verfahren negativ vorausgesagt und läßt sich damit im Rahmen des Einteilchen-VEXTH-Modells prinzipiell nicht beschreiben. Die Ergebnisse der INDO-Rechnungen für das positive und negative Biphenylsystem sind in Abb. 36 dargestellt.

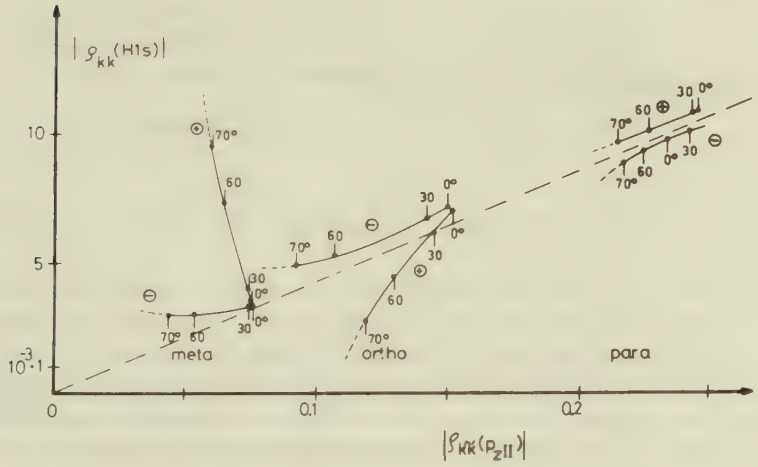


Abb. 36 Spindichten des Biphenyls im INDO-Verfahren.

Die HFR-Rechnungen für dieses System konnten nur bis zu einem Verdrillungswinkel von $\Theta = 70^\circ$ durchgeführt werden. Für größere Winkel ließ sich innerhalb eines sinnvollen Zeitaufwandes keine Konvergenz in der SCF-Iteration erreichen. Bei Annäherung an die D2d-Symmetrie ($\Theta = 90^\circ$) treten in den HFR-

• Die Abweichung von ϱ_{kk} von $\cos^2\Theta$ im VEXTH-Modell ist auf $S \neq 1$ zurückzuführen.

Verfahren wegen des hohen Entartungsgrades des Systems Oszillationen der elektronischen Gesamtenergie auf, die nur schwierig unterdrückt werden können. Für beide Ionen ⊖, ⊕ von Biphenyl, ist qualitativ das gleiche Verhalten der Spindichten in den einzelnen Molekülpositionen wie im Benzyl festzustellen, auch die CNDO- und VEXTH-Ergebnisse in Abb.37, 38 zeigen die Tendenz, daß bei der Verdrillung des Systems vorrangig die Spindichten in den AOs der meta-Protonen durch die Verkopplung der π - und σ -Teilsysteme beeinflußt werden.

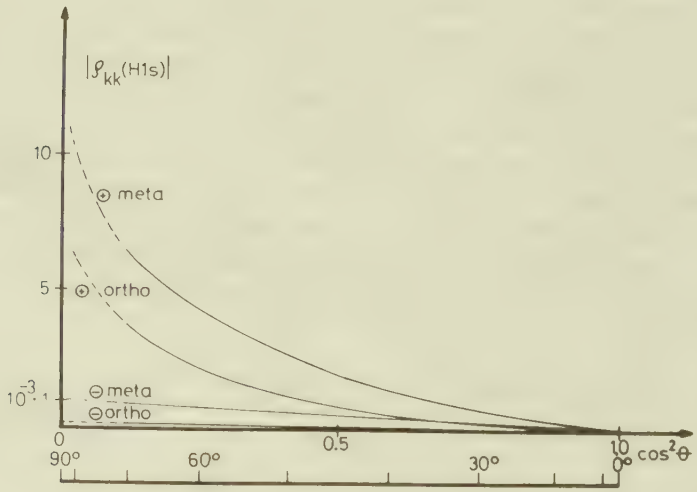


Abb. 37 Spindichten des Biphenyls im CNDO-Verfahren.

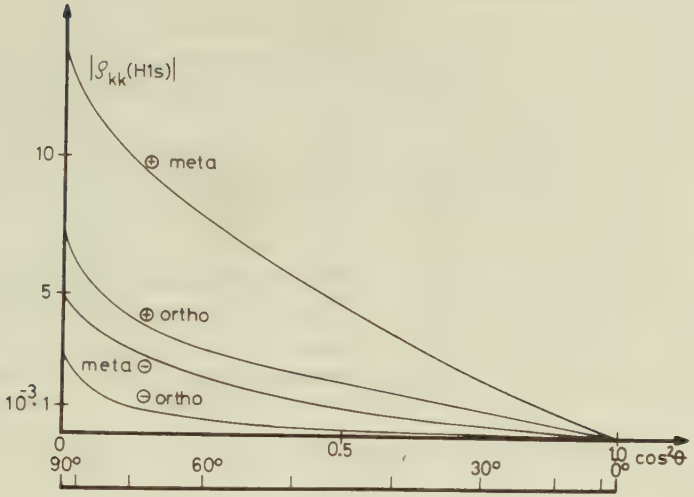


Abb. 38 Spindichten des Biphenyls im VEXTH-Modell.

Übereinstimmend ergeben die HFR-Rechnungen auch für das Biphenylsystem für die Spindichte in den AOs der meta-Phenylprotonen ein positives und für die übrigen Protonen ein negatives Vorzeichen. Dieses Ergebnis wird durch die NMR-Untersuchung am Rubrenanion (Kap. II. 4.6.3) gestützt. Da das Verhalten der meta-Spindichte für diese Systeme im VEXTH-Modell reproduziert werden kann, wurde für das Benzylsystem versucht, die Erweiterung des halbbesetzten π-Orbitals im Teilsystem I (vgl. Abb. 31) durch die Ankopplung des σ-Systems des Phenylrings im Teilsystem II wie im Phenylhyperkonjugationsmodell im Rahmen der Störungsrechnung zu beschreiben. Die dazu benötigten, symmetriegerechten σ-MOs und die Orbitalenergien ergaben sich bei der Berechnung des Phenylradikals, sie sind in Tab. 9 neben den von PLATO und MÖBIUS /5/ angegebenen Werten aufgeführt.

Orbitale des Phenyl-σ-Systems

Mo i	e_i^*	$\langle p_y^{II} \mid \phi_i \rangle$	$\langle H1s \mid \phi_i \rangle$	$\langle H1s \mid \phi_i \rangle$	/5/ e_i^*	$\langle p_y^{II} \mid \phi_i \rangle$
2	5.318	0.050	-0.024	-0.024	4.793	0.004
4	4.140	0.149	-0.172	0.172	3.814	0.139
8	3.146	0.064	0.264	0.264	2.992	0.084
10	3.011	0.227	-0.000	-0.000	2.810	0.399
11	2.928	0.232	0.272	-0.272	2.810	0.354
13	1.397	0.139	0.263	0.263	1.847	0.478
16	-0.425	0.100	-0.379	0.379	0.088	0.125
17	-0.742	0.466	-0.000	-0.000	-0.736	0.655
20	-16.514	0.736	-0.753	-0.753	-16.355	1.260
22	-48.834	0.631	-0.903	-0.903	$<$-17.	$\sim$1.6
		Pos. 2	ortho	meta		Pos. 2

*Orbitalenergien in β

Tab. 9

Die bei der Anwendung des störungstheoretischen Ansatzes in Gl. (61) benötigte Orbitalenergie des ungestörten, planaren Benzylsystems e_o = 2.280 (vgl. Tab. 8) ist mit $H_{rr}^{eff}(2p)$ (vgl. Tab. 5) identisch, da das Benzyl mit einer ungeraden Anzahl von C-Zentren zur Klasse der ungerade alternierenden Kohlenwasserstoffe zählt /152/. Für die Berechnung der Spindichte ϱ_{kk} in den AOs der meta- und ortho-Protonen ist es in Näherung zulässig, nur die σ-Phenyl-MOs 11 und 13 zu verwenden, da wegen der Größe der Energiedifferenzen $e_o - e_{11}$, $e_o - e_{13}$ diese den größten Beitrag in Gl. (61) liefern. Das in der Orbitalenergie nächste benachbarte MO 10 kann wegen verschwindender Koeffizienten der Protonen-AOs in der LCAO-Entwicklung in erster Ordnung keinen Beitrag zur HFS liefern und wird deshalb vernachlässigt. Der Beitrag des MOs 8 ist wegen des vergleichsweise kleinen Koeffizienten an der Verknüpfungsstelle ebenfalls vernachlässigbar. Wegen des unterschiedlichen Symmetrieverhaltens der Orbitale

11 und 13 bezüglich der Drehung um eine Achse durch den Mittelpunkt des Phenylringes parallel zu y^{II} und wegen der unterschiedlichen Vorzeichen der in Gl. (61) benötigten Energienenner, die betragsmäßig vergleichbar groß sind, ist zu ersehen, daß sich in der um diese Orbitale erweiterten Funktion $^{1\cdot}\varphi_o$ in Gl. (61) die Koeffizienten in der LCAO-Entwicklung für die Protonen in der meta-Position addieren und in der ortho-Position nahezu kompensieren. Nach Durchführung der Rechnung ergibt sich für den Fall $\Theta = 90^o$ mit der Berücksichtigung der Überlappung der Basisorbitale an den Zentren 1 und 2 in $H_{1,2}^{eff}$ /5/

$$\rho_{kk}\,(H1s) = 6.7 \cdot 10^{-3} \qquad (71)$$

für die Spindichte im H1s-Orbital der meta-Protonen. Dieser Wert liegt zwischen denen, die aus den vollständigen INDO-, CNDO- und VEXTH-Rechnungen erhalten wurden. Gute Übereinstimmung mit der Spindichte in den AOs der ortho-Protonen kann, da sich diese aus der Differenz von zwei relativ großen AO-Koeffizienten ergibt, in dieser Näherung nicht erwartet werden.

Die Übertragbarkeit der Störungsrechnung auf die großen, verdrillten Systeme aus der Klasse ΦA ist zulässig, da die Orbitalenergien e_o^{σ} dieser Systeme sich nur wenig von der des Benzyls unterscheiden und sich damit die Energienenner in Gl. (61) nur unwesentlich verschieben. Damit ergibt sich dann näherungsweise für die beobachtete HFS-Konstante der meta-Protonen, der durch die Ankopplung des σ-Systems des Phenylringes verursachte Beitrag zu (Gl. (42))

$$a_{meta} = 1420\ MHz \cdot 6.7 \cdot 10^{-3} \rho_{11}(2pz) \langle \sin^2 \Theta \rangle, \qquad (72)$$

wobei ρ_{11} die Spindichte im 2pz-Orbital an der Verknüpfungsstelle im Grundkörper (vgl. Abb. 31) ist. Für die stark verdrillten Systeme 9-PA, DPA, Rubren ergibt sich damit für $\langle \Theta \rangle \approx 70^o$ durchweg eine HFS-Konstante für die meta-Protonen von $\approx 1.$ MHz, deren Übereinstimmung mit den experimentellen Werten recht gut ist.

IV. Zusammenfassung

In dem ersten Teil dieser Arbeit (Kap. II.) wird über ESR-(Elektronenspinresonanz)- und ENDOR-(Electron Nuclear Double Resonance /6, 7/) Untersuchungen an nichtplanaren Dublettsystemen aus der Klasse der Phenylsubstituierten Aromaten (ϕ A) berichtet. Durch die Kombination der beiden spektroskopischen Verfahren konnten die Protonen-HFS-(Hyperfeinstruktur)Konstanten dieser Systeme bestimmt werden. Diese Systeme zeigen Anomalien bezüglich der g-Faktoren und bezüglich der Verteilung der HFS-Konstanten in den Phenylringen, die im Rahmen der für planare Systeme zur quantenmechanischen Beschreibung ausreichenden π-Elektronenmodelle nicht gedeutet werden können.

Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, daß das von PLATO und MÖBIUS vorgeschlagene Phenylhyperkonjugationsmodell /5/ in Verbindung mit dem STONEschen g-Faktormodell /68/ nicht ausreicht, um die g-Faktoranomalie der Systeme aus der Klasse ϕ A zu erklären (Kap. III.4., 5.). Weiterhin wird gezeigt, daß sich die experimentell gesicherte, STONEsche Gerade aus g-Faktorberechnungen an planaren Dublettsystemen unter allgemeineren Annahmen über das σ-System von planaren Molekülen ergibt. Die für diese g-Faktorberechnungen benötigten Molekülwellenfunktionen werden in einem vereinfachten HOFFMANNschen All-Valenzelektronen-Modell /129/ (VEXTH, Kap. III.6.) bestimmt. Die in diesem Modell durchgeführte Berechnung auch von einigen nichtplanaren Dublettsystemen reproduziert die beobachtete g-Faktoranomalie der Systeme aus der Klasse ϕ A bezüglich des Vorzeichens und der Größenordnung. Ausgehend von den INDO- und CNDO-(Intermediate-, Complete-, Neglect of Differential Overlap /117-121/) Näherungen der vollen HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-(HFR)Gleichungen (Kap. III.3.) wird zum Schluß der Arbeit gezeigt, daß sich die beobachtete HFS-Anomalie der Phenylprotonen, die von POPLE /83/ vorausgesagt wurde, im Rahmen des VEXTH-Modells qualitativ reproduzieren läßt.

V. Literaturverzeichnis

1. K. Scheffler, H.B. Stegmann — Elektronenspinresonanz (1971) Springer, Berlin

2. K. Möbius — Dissertation (1965) F.U. Berlin

3. Advances in Phys. Org. Chemistry Vol 1, (1963) 229, Academic Press, London

4. K. Möbius, M. Plato — Z. Naturforsch. 24a (1969) 1078

5. M. Plato, K. Möbius — ibid. 24a (1969) 1084

6. A.L. Cederequist — Dissertation (1963) Washington Univ.

7. J.S. Hyde, A.H. Maki — J. Chem. Phys. 40 (1964) 3117

8. K.-P. Dinse, K. Möbius, R. Biehl — Z. Naturforsch. 28a (1973) 1069

9. H. van Willigen, M. Plato, R. Biehl, K.-P. Dinse, K. Möbius — Mol. Phys 26 (1973) 793

10. K.-P. Dinse, K. Möbius, R. Biehl, M. Plato — Proc. XVIIth Coll. Ampere (1973) 419

11. K.-P. Dinse, K. Möbius, M. Plato, R. Biehl — Chem. Phys. Lett. 19 (1972) 196

12. K.-P. Dinse, R. Biehl, K. Möbius, H. Haustein — Chem. Phys. Lett. 12 (1971) 399

13. J.S. Hyde — J. Chem. Phys. 43 (1965) 1806

14. K.-P. Dinse — Dissertation (1971) F.U. Berlin

15. E. Klein, K. Möbius, H. Winterhoff — Z. Naturforsch. 22a (1967) 1704

16. K.-P. Dinse, K. Möbius — Z. Naturforsch. 23a (1968) 695

17. B.G. Segal, M. Kaplan, G.K. Fraenkel — J. Chem. Phys. 43 (1965) 4191

18. K. Möbius — Z. Naturforsch. 20a (1965) 1102

19. D.E. Paul, D. Lipkin, S.I. Weissman — JACS 78 (1956) 116

20. R. Biehl, K.-P. Dinse, K. Möbius — Chem.Phys. Lett. 10 (1971) 605

21. A.H. Maki, D.H. Geske — J. Chem. Phys. 33 (1960) 825

22. S.I. Weissmann, E. de Boer, J.J. Gouradi — J. Chem. Phys. 26 (1957) 963

23. A. Carrington, F. Dravnieks, M.C.R. Symons — J. Chem. Soc. (1959) 947

24. I.C. Lewis, L.S. Singer — J. Chem. Phys. 43 (1965) 2712

25. O.W. Howarth, G.K. Fraenkel — J. Chem. Phys. 52 (1970) 6258

26. W.F. Forbes, P.D. Sullivan — JACS 88 (1966) 2862

27. G. Feher — Phys. Rev. 103 (1956) 834

28. R. Mc Weeny, B.T. Sutcliff — Methods of Mol. Quantum Mechanics (1969) Academic Press, London

29. Ref. 14. — in Kap. V. angegebene Referenzen

30. J.H. Freed — J. Chem. Phys. 50 (1969) 2271

31. K.-P. Dinse, R. Biehl — Vth Int. Symp. on Magn. Res. (1974) Bombay

32. M.R. Das, H.D. Connor, D.S. Leniart, J.H. Freed — JACS 92 (1970) 2258

33. K. Möbius, K.-P. Dinse — Chimia 26 (1972) 461 und dort ang. Referenzen

34. A. Lagendijk, N.F.M. Tromp, M. Glaasbeek, J.D. van Voorst — Chem.Phys. Lett. 6 (1970) 152

35. K.H. Hausser, L. Mongini, R. van Steenwinkel — Z. Naturforsch. 19a (1963) 777

36. R. Biehl, K.-P. Dinse, K. Möbius — Chem.Phys. Lett. 10 (1971) 605

37. R. Biehl — IVth Int. Symp. on Magn. Res. (1971) Rehovot

38. R. Biehl, M. Plato, K.-P.Dinse, K.Möbius — Vth Int. Symp. on Magn. Res. (1974) Bombay

39. A.L.A. Bush, Lee Bush — J. Phys. Chem. 72 (1968) 2238

40. R.D. Allendoerfer, A.H. Maki — J. Magn. Res. 3 (1971) 396

41. R.D. Allendoerfer, J.H. Engelmann — Mol. Phys. 20 (1971) 569

42. M.K. Carter — J. Phys. Chem. 75 (1971) 902

43. A.H. Reddoch — J. Chem. Phys. 41 (1964) 444

44. Ref. 73 — S. 94 ff.

45. L.O. Wheeler, K.S.V. Santhanam, A.J. Bard — J. Phys. Chem. 71 (1967) 2223

46. R. Biehl, K. Möbius, K.-P. Dinse — Proc. of XVIIth Coll. Ampere (1972) 423

47. F. Schneider, M. Plato — Elektronenspinresonanz (1971) Thieme, München

48. Ref. 73 — S. 94 ff.

49. V.E. Brunner, F. Dörr — Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68 (1964) 468

50. R.E. Sioda, W.S.Koski — JACS 87 (1965) 5573

51. L.O. Wheeler, K.S.V. Santhanam, A.J. Bard — J. Phys. Chem. 70 (1966) 404

52. E.A. Chandross, F.I. Sonntag — JACS 86 (1964) 3179

53. P. Malachesky, L.S. Marcoux, R.N. Adams — J. Chem. Phys. 70 (1966) 2064

54. L.S. Marcoux, Ann Lomax, A.J. Bard — JACS 92 (1970) 243

55. C. v. Borczyskowski — Dipl.Arbeit (1972) F.U. Berlin

56. W. Kaminski — Dissertation (1970) F.U. Berlin

57. R. Biehl, K.-P. Dinse, K. Möbius, M. Plato, H. Kurreck, U. Mennenga — Tetrahedron 29 (1973) 363

58. L.O. Wheeler, A.J. Bard — J. Phys. Chem. 71 (1967) 4513

59. D.R. Eaton, W.D. Phillips — in Advances in Magn. Res. (1965) Vol 1, Academic Press, New York

60. E. de Boer, C. McLean — J. Chem. Phys. 44 (1966) 1334

61. G.W. Canters, E. de Boer, B.M.P. Hendriks, H. von Willigen — Chem. Phys.Lett. 1 (1968) 627

62. G.W. Canters, E. de Boer, B.M.P. Hendriks, A.A.K. Klaasen — Proc. of XVth Coll. Ampere (1969) 242

63. J. Smid — Angew. Chemie 84 (1972) 127

64. Yu.N. Molin — Chem.Phys. Lett. 5 (1970) 511

65. G.J. Hoijtnik, J. Townsend, S.I.J. Weissmann — J. Chem. Phys. 34 (1961) 507

66. L.E. Lyons, June E. Moore, G.C. Morris — Austr. J. Chem. 21 (1968) 1337

67. K.-P. Dinse, R. Biehl, K. Möbius, M. Plato — J. Magn. Res. 6 (1972) 444

68. A.J. Stone — Mol. Phys. 6 (1964) 509

69. A.J. Bard, K.S.V. Santhanam, J.T. Maloy, J. Pelps, L.O. Wheeler — Disc. of the Farad. Soc. 45 (1968) 167

70. A.J. Stone — Proc.Roy.Soc. A 271 (1963) 424

71. A.H. Reddoch, C.L. Dodson, D.H. Paskovich — J. Chem. Phys. 52 (1970) 2318

72. K. Möbius — Z. Naturforsch. 20a (1965) 1093

73. L.O. Wheeler — Dissertation (1967) Univ. of Texas

74. N.M. Atherton, E.J. Land, G. Porter — Trans.Farad.Soc. 59 (1963) 818

75. R.G. Griffin, H. van Willigen — J. Chem. Phys. 57 (1972) 86

76. K. Möbius, H. van Willigen, A.H. Maki — Mol. Phys. 20 (1971) 289

77. R.D. Allendoerfer, A.S. Pollock — Mol. Phys. 22 (1971) 661

78. H. Brunner, K.H. Hausser, F.A. Neugebauer — Tetrahedron 27 (1971) 3611

79. A. Calder, A.R. Forrester, J.W. Emsley, G.R. Luckhurst, R.A. Storey — Mol. Phys. 18 (1970) 481

80. L.Lunazzi, A.Mongini, G.Placucci, C.Vincenzi — J. Chem. Soc. (1972) 2418

81. M.D.Sevilla, G.Vinzow — J. Phys. Chem. 72 (1968) 3641

82. W.J. van den Hoek, B.A.C. Rousseeuw, J. Smidt, W.G. Huysmans, W.J. Mijs — Chem.Phys. Lett. 13 (1972) 429

83. J.A. Pople, D.L. Beveridge — J. Chem. Phys. 49 (1968) 4725

84. M. Born, R. Oppenheimer — Ann. Phys. 84 (1927) 457

85. D.R. Hartree — Proc.Camb.Phil.Soc. 24 (1928) 89

86. D.R. Hartree — ibid. 24 (1928) 111

87. V. Fock — Z. Physik 61 (1930) 126

88. C.C.J. Roothaan — Rev.Mod.Phys. 23 (1951) 69

89. C.C.J. Roothaan — ibid. 32 (1960) 179

90. J.P. Elliot, A.M. Lone — Handb. Physik 39 (1957) Springer, Berlin

91. L.D. Landau, E.M. Lifschitz — Lehrb.Theor.Phys. 3,4, (1970) Akademie Verlag, Berlin

92. G.G. Hall — Proc.Roy.Soc.Lond. A 205 (1951) 541

93. M. Klessinger — in Fortschr. Chem. Forsch. 3 (1968) Springer, Berlin

94. L. Zülicke — Quantenchemie (1973) VEB, Berlin

95. T. Koopmans — Physica 1 (1933) 104

96. R.M. Hochstrasser — Molecular Aspects of Symmetry (1966) W.A.Benjamin Inc., New York

97. D'ANS LAX — Taschenbuch für Chem. u. Phys. (1967) Springer, Berlin

98. J.A. Pople, D.L. Beveridge — Approximate MO-Theory (1970) Mc Graw-Hill, New York

99. J.A. Pople — Proc.Roy.Soc. A 68 (1955) 81

100. J.C. Slater — Phys. Rev. 35 (1930) 210

101. J.A. Pople, R.K. Nesbet — J. Chem. Phys. 22 (1954) 571

102. R. McWeeny — Spins in Chemistry (1970) Academic Press, New York

103. A.T. Amos, L.C. Snyder — J. Chem. Phys. 43 (1965) 2146

104. Ref. 28 — S. 36

105. Ref. 28 — S. 292

106. A. Abragam — Principles of Nuclear Magnetism (1961) 171, Oxford

107. R. Levebre — Mol. Phys. 12 (1967) 417

108. G.G. Hall, A. Hardison — Proc.Roy.Soc. A 278 (1964) 129

109. Quantum Chemistry Program Exchange Dpt. Chemistry, Indiana Univ., Bloomington, Ind. 47401

110. T.N. Casselman, J.J. Markham — J. Chem. Phys. 42 (1965) 4178

111. Ref. 106 — S. 177

112. G. Breit — Nature, Lond. 122 (1928) 649

113. E. Zybell — Z. Physik 205 (1967) 159

114. H.H. Tippins — Phys.Rev. 160 (1967) 343

115. P.W. Atkins, A.M. Jamieson — Mol. Phys. 14 (1967) 425

116. T. Morikawa, O. Kikuchi, K. Someno — Theoret.Chim.Acta. 22 (1971) 224

117. J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal — J. Chem. Phys. 43 (1965) 129

118. J.A. Pople, G.A.Segal — ibid. 43 (1965) 136

119. J.A. Pople, G.A.Segal — ibid. 44 (1966) 3289

120. D.P.Santry, G.A.Segal — ibid. 47 (1967) 158

121. J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh — ibid. 47 (1967) 2026

122. R.G. Parr — J. Chem. Phys. 20 (1952) 1499

123. K. Siegbahn — ESCA Applied to Free Molecules (1971) North-Holland Publ.Comp., London

124. R.S. Mulliken — J. Chim. Phys. 46 (1949) 497,675

125. J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh — JACS 90 (1968) 4201

126. H. Fischer — LANDOLT-BÖRNSTEIN II, Bd. 1 (1965) Springer, Berlin

127. H.M. Mc Connell, D.B. Chestnut — J. Chem. Phys. 28 (1958) 107

128. A.D. Mc Lachlan — Mol. Phys. 3 (1960) 233

129. R. Hoffmann — J. Chem. Phys. 39 (1963) 1397

130. S.H. Glarum — J. Chem. Phys. 39 (1963) 3141

131. F. Metz — Dissertation (1971) T.U. München

132. H.T.Grunder, H.J.Haink, H.Kurreck, W.J.Richter, W.D. Woggon — Z. Naturforsch. 27 (1972) 532

133. A. Carrington, A.D. McLachlan — Intr. to Magn. Res. (1967) Harper, New York

134. F.J. Adrian — J. Chem. Phys. 52 (1970) 622

135. C. Edminston, K. Ruedenberg — Rev. Mod. Phys. 34 (1963) 457

136. C. Edminston, K. Ruedenberg — J. Chem. Phys. 43 (1965) 597

137. C.Fridholm, L.Åsbrink, E. Lindholm — Chem. Phys.Lett. 15 (1972) 408

138. L.Åsbrink, C.Fridholm, E. Lindholm — Chem. Phys.Lett. 15 (1972) 567

139. J.W. Moscowitz, M.C. Harrison — J. Chem. Phys. 42 (1965) 1726

140. F.A. van Catledge — JACS 93 (1971) 4365

141. J.A. Pople, D.P.Santry — Mol. Phys. 8 (1964) 269

142. J.A. Pople, D.P.Santry — ibid. 10 (1965) 301

143. L.C. Cusachs — J. Chem. Phys. 43 (1965) 157

144. Blyholder C.A. Coulson — Theoret.Chim.Acta 10 (1968) 316

145. H.A. Skinner, H.O. Pritchard — Trans.Farad.Soc. 49 (1953) 1254

146. H.A. Skinner, H.O. Pritchard — Chem. Rev. 55 (1955) 745

147. E. Clementi, C.C.J. Roothaan, M. Yoshimine — Phys. Rev. (1962) 1618

148. R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D.Orloff, H.Orloff — J. Chem. Phys. 17 (1949) 1248

149. P.H. Kasai, E. Hedaya, E.B. Whipple — JACS 91 (1969) 4346

150. P.H. Kasai, P.A. Clark, E.B. Whipple — ibid. 92 (1970) 2640

151. G. Porter, B. Ward — Proc. Roy. Soc. A287 (1965) 457

152. L. Salem — Mol.Orb. Theory of Conj. Systems (1966) W.A.Benjamin, Inc., New York

153. Pers. Diskussion

154. G.S. Owen, G. Vincow — J. Chem. Phys. 54 (1971) 368

155. D.J.M. Fassaert, E. de Boer — Mol. Phys. 21 (1971) 485

156. M.J.S. Dewar, G. Klopman — JACS 89 (1967) 3089

Diese Arbeit wurde am Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin in den Jahren 1970 - 1973 angefertigt und von Prof. Dr. K. Möbius durch zahlreiche Anregungen und kritische Fragen gefördert.

Den Herren Prof. Dr. K. Möbius, Dr. K.-P. Dinse und Dr. M. Plato danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung in einigen Situationen der letzten Jahre.

Herrn Prof. Dr. H. Kurreck danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit.

Auch allen anderen Institutsmitgliedern möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Berlin, Frühjahr 1974

Lebenslauf

Am 19.4.44 wurde ich, Reinhard Andreas Biehl, in Laubach (Hessen) geboren. Meine Eltern waren Ostr. Gertrud Biehl geb. Kainz, gest. 1972 und Dipl.Ing. Bruno Biehl, gest. 1973.

Von 1950 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Grünberg (Hessen), anschließend bis 1954 die Volksschule in Gießen, danach bis zur Reifeprüfung 1963 das Landgraf-Ludwigs-Gymnasium in Gießen.

Im Frühjahr 1963 begann ich mit dem Physikstudium an der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Im Frühjahr 1964 immatrikulierte ich mich an der Freien Universität Berlin, dort bestand ich im Frühjahr 1969 die Diplomprüfung mit der unter der Leitung von Prof. Dr. R. Honerjäger und Dr. K. Möbius angefertigten Diplomarbeit "Zyklische Voltametrie an Tetracen in aprotischen Lösungsmitteln".

Ab Frühjahr 1967 betreute ich als wiss. Hilfsassistent Studenten im physikalischen Anfängerpraktikum, ab Frühjahr 1968 im Praktikum für Fortgeschrittene. Ab Sommer 1969 bin ich wissenschaftlicher Assistent. 1973 war ich gemeinsam mit Dr. K.-P. Dinse und Dr. M. Plato Preisträger der Otto-Klung-Stiftung.

Meine Hochschullehrer waren:
Berendt, Boerner, Ewald, Dinghas, Fritz, Funk, Gnichtel, Grotemeyer, Hanle, Honerjäger, Jahr, Kröhnke, Lassen, Möbius, Noli, Orsinger, Päsler, Penzlin, Pickert, Scharmann, Theis, Wilking.

Berlin, Frühjahr 1974